

THESES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Marie-France HUTIN-VIENNET

ASSISTANTE

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES DES IONS URANYLE ET PERIODATE

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par l'Université

Soutenues publiquement le

1973

devant la Commission d'examen

Membres du Jury

Président . . . M. MALAPRADE

Examineurs . . . MM. AUBRY

HEROLD

NICLAUSE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555415_0008

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Marie-France HUTIN-VIENNET

ASSISTANTE

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMPLEXES DES IONS URANYLE ET PERIODATE

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par l'Université

Soutenues publiquement le

dévant la Commission d'examen

Membres du Jury

Président . . . M. MALAPRADE

Examineurs . . . MM. AUBRY

HEROLD

NICLAUSE

A Mon Maître

Monsieur le Professeur L. MALAPRADE

Hommage respectueux et reconnaissant

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences. Il n'a pu être mené à bien que grâce aux conseils et aux encouragements de Monsieur le Professeur L. MALAPRADE, à qui je dois l'essentiel de ma formation scientifique. Qu'il trouve ici, l'expression de mes sincères remerciements pour les précieux enseignements et l'aide constante qu'il m'a prodigués.

Que Monsieur le Doyen AUBRY, Messieurs les Professeurs HEROLD et NICLAUSE qui ont accepté avec une grande amabilité d'examiner ce travail et de faire partie du Jury trouvent en ces lignes ma reconnaissance.

Je remercie mes camarades des laboratoires de Messieurs les Professeurs AUBRY, HEROLD et NICLAUSE, pour l'aide qu'ils ont bien voulu m'apporter dans la réalisation de l'étude physique des produits.

Je voudrais remercier également tous mes camarades de laboratoire et en particulier, Monsieur BURNEL, Maître de Conférences et Madame PREYSSLER, pour les fructueuses et amicales discussions que nous avons pu avoir ensemble.

ABREVIATIONS UTILISEES DANS LE MEMOIRE ET SUR LES GRAPHIQUES

cm	centimètre
mm	millimètre
cm ³	centimètre cube
mV	millivolt
V	volt
pH	logarithme de la concentration en ion H ⁺
D.O	unité de densité optique
λ	longueur d'onde
Å	angström
°C	degré centigrade
$\rightleftharpoons$	réaction équilibrée
M	concentration en mole gramme par litre
N	concentration en normalité
mg	milligramme
g	gramme

Le signe (A⁺) représente la concentration en ion A⁺ par litre.

En spectroscopie infrarouge ν représente la bande de vibration.

SOMMAIRE

TITRE	Page
INTRODUCTION	1
AVANT-PROPOS : RAPPEL DE QUELQUES PROPRIETES ESSENTIELLES DES ANIONS PERIODATE ET DU CATION URANYLE	3
1ère PARTIE : FORMATION DE COMPLEXE EN MILIEU ALCALIN	
ETUDE DU COMPLEXE - METHODE COLORIMETRIQUE DE DOSAGE DE L'URANIUM	7
I - Mise en évidence du complexe	7
II - Etude colorimétrique	10
III - Conclusion : possibilité d'un dosage colorimétrique de l'ion uranyle	13
ESSAI DE CRISTALLISATION A PARTIR DE LA SOLUTION DU COMPLEXE EN MILIEU ALCALIN	19
I - Mode opératoire	19
II - Analyse et résultats	19
2ème PARTIE : ACTION DU METAPERIODATE NaIO_4 SUR LES SELS D'URANYLE	
ACTION SUR LE NITRATE D'URANYLE	
Introduction	25
- Action de NaIO_4 sur le nitrate d'uranyle en solution aqueuse à $\text{pH} < 2$	28

I - Détermination de la nature cationique ou anionique des complexes formés	28
II - Courbes de titrage et interprétation	29
III - Etude colorimétrique	31
Conclusion	39
- Action d'un excès de periodate : calcul des constantes	41
I - Nécessité de maintenir la force ionique constante	41
II - Etude classique par la méthode des mélanges	42
III - Détermination de la constante de stabilité du monouranyle periodate	45
IV - Calcul de la constante apparente de stabilité du complexe monouranyle periodate à partir des résultats de la méthode des mélanges	58
Conclusion	60
- Etude des divers précipités obtenus à pH inférieur à 5	62
I - Expériences et résultats	62
II - Action d'un excès d'ion sodium sur les solutions limpides à pH < 2,5	66
III - Détermination de la composition plus précise des précipités formés	67
IV - Essai de précipitation du mélange uranyle + periodate en solution par d'autres sels que ceux de sodium et de potassium	71
Conclusion	73

ACTION SUR L'ACETATE D'URANYLE

Introduction	75
- Etude des solutions et des précipités formés	77
I - Tracé des courbes potentiométriques et pHmétriques	77
II - Etude chimique du précipité obtenu pour un rapport :	
$\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} < 0,5$	79

III - Analyse des précipités provenant de solutions plus riches en periodate :

$$\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} > 1 \quad 84$$

IV - Nature de la solution contenant 2 ions I^{7+} par ion UO_2^{2+} 88

- Ebauche d'étude physique des deux complexes obtenus à l'état solide 90

I - Composition et aspect 90

II - Etude des précipités par diffraction aux rayons X 91

III - Spectres d'absorption infrarouge 92

3ème PARTIE : ACTION DU PARAPERIODATE BIPOTASSIQUE

$\text{K}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ SUR L'ACETATE ET LE NITRATE D'URANYLE

I - Tracé des courbes potentiométriques et pHmétriques 95

II - Etude chimique 96

III - Interprétation des courbes 98

Conclusion 99

CONCLUSION 101

PRODUITS UTILISES 103

BIBLIOGRAPHIE 105

INTRODUCTION

Les ions periodiques s'unissent pour donner des complexes, soit à des cations de caractère complexant universel tel Co^{3+} (1)(2)(3)(4), soit à des cations dont le caractère commun semble que leur hydroxyde soit légèrement amphotère :

Fe^{3+} (5) (6) (45) (46) Cu^{3+} (7) Bi^{3+} (8) (47) Mn^{4+} (9) Ag^{3+} (7)
 Cu^{2+} (10) Ni^{4+} (11)

Les ions uranyle UO_2^{2+} entrant dans cette catégorie, nous avons pensé qu'ils étaient susceptibles de donner de tels complexes. De surcroît, leur caractère complexant vis à vis d'anions en solution aqueuse, a été maintes fois mis en évidence avec :

OH^- (12) CO_3^{2-} (13) NO_3^- (14) Cl^- (15) (16) SO_4^{2-} (17) CH_3COO^- (17)
 PO_4^{3-} (18)

Ces anions étant les complexants de l'uranyle les plus couramment étudiés en Chimie Minérale.

Nous avons prouvé la formation d'anions complexes uranyle - periodate en solutions aqueuses de pH variables et nous avons essayé, chaque fois que c'était possible, de faire cristalliser le sel correspondant.

Toutes les méthodes d'étude, qui se recoupent, permettent d'affirmer qu'il existe trois combinaisons complexes, solubles en milieu aqueux entre le cation uranyle et les anions periodiques :

- Deux existent entre pH acide et un pH légèrement supérieur à 3,5
- Une ne se forme qu'en milieu très alcalin.

En milieu acide, nous avons réussi à isoler des sels cris-

tallisés, ayant la même composition que les complexes en solution.

A pH alcalin les solutions obtenues sont métastables et laissent déposer par concentration un mélange d'uranate et de periodate, et non un uranyle periodate à la composition bien définie.

Notre principale méthode d'étude est l'utilisation des spectres d'adsorption obtenus dans le domaine du visible. Des mesures pHmétriques et potentiométriques nous donnent des indications sur la nature des réactions.

Les produits cristallisés sont analysés. Les spectres infrarouges et des clichés de diffraction aux rayons X ont été obtenus.

AVANT-PROPOS

RAPPEL DE QUELQUES PROPRIETES ESSENTIELLES DE
L'ANION PERIODATE ET DU CATION URANYLE

I - LES PERIODATES ALCALINS

A - Quelques formules

L'acide periodique a été découvert par AMMERMÜLLER et MAGNUS (19). Il y correspond quatre produits d'hydratation de l'anhydride I_2O_7 : c'est

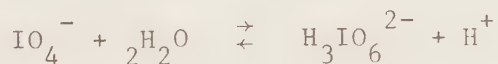
H_5IO_6 ou $I_2O_7 \cdot 5H_2O$	Acide paraperiodique
H_3IO_5 ou $I_2O_7 \cdot 3H_2O$	Acide mésoperiodique
$H_4I_2O_9$ ou $I_2O_7 \cdot 2H_2O$	Acide dimésoperiodique
HIO_4 ou $I_2O_7 \cdot H_2O$	Acide métaperiodique

Seuls les termes H_5IO_6 , $H_4I_2O_9$ et HIO_4 ont été préparés à l'état libre. En solution, ils passent facilement de l'un à l'autre, ainsi que leurs sels d'ailleurs.

Nous utilisons deux periodates alcalins : le métaperiodate de sodium $NaIO_4$ et le paraperiodate de potassium $K_2H_3IO_6$ qui sont en solution respectivement sous les formes IO_4^- et $H_3IO_6^{2-}$.

B - Raisons de notre choix

L'ion $H_3IO_6^{2-}$ est le résultat de l'hydrolyse acide de l'ion IO_4^- selon :



La courbe de neutralisation de l'acide periodique a été faite par MALAPRADE (20).

En milieu acide, jusque pH = 5 il n'existe que l'anion IO_4^- en solution aqueuse. A partir de pH = 5 et au-dessus, il y a apparition de l'ion $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ qui est seul en solution à pH = 9 (voir courbe de neutralisation n° 1).

Lorsqu'on travaille en milieu alcalin, il faut utiliser un paraperiodate soluble : $\text{K}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ est soluble dans l'eau — 12,3 g pour 100 g à 25°C (21) — alors que $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ n'est pas soluble — 0,157 g pour 100 g d'eau à 25°C (22) —. Nous utilisons donc le paraperiodate de potassium cristallisé, et la potasse comme base forte.

En milieu acide, le periodate existe sous forme de métaperiodate et c'est celui de sodium qui est le plus soluble dans l'eau.

16,26% à 25°C pour NaIO_4 (21)

0,510% à 25°C pour KIO_4 (21).

Pour travailler à un pH inférieur à pH = 4, il faut utiliser une solution de métaperiodate de sodium NaIO_4 et éviter la présence d'ion K^+ .

De plus $\text{K}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ introduit dans les solutions acides une certaine alcalinité selon $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{IO}_4^- + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$.

Cette alcalinisation de solution acide doit être pris en compte dans les calculs.

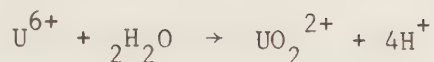
II - L'ION URANYLE

Les sels d'uranyle utilisés sont le sulfate, le nitrate et l'acétate.

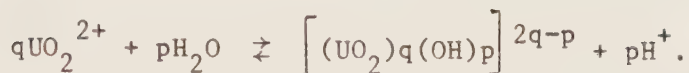
A - Hydrolyse

L'uranium dans son degré d'oxydation 6 : U^{6+} n'existe pas en solution, il réagit immédiatement sur l'eau avec production de pro-

tons selon :



UO_2^{2+} est hydrolysé selon :



A pH < 2, il est probable que l'ion UO_2^{2+} n'est pas hydrolysé.

B - Complexes

L'ion uranyle forme avec les anions minéraux et organiques des complexes cationiques, anioniques ou des molécules neutres, suivant la nature de l'anion en solution et sa concentration. Les propriétés physiques et chimiques de nombreux complexes de l'ion uranyle s'expliquent par le nombre de coordination 6 (23).

L'effet de complexation varie avec les anions. Pour les 3 anions ci-après, il croît dans l'ordre suivant : NO_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} . Le moins complexant est l'ion ClO_4^- qui est encore moins complexant que l'ion NO_3^- . Voici les différentes constantes de stabilité données par les auteurs (Tableau I) :

TABLEAU I

Anion	Température	Milieu Force ionique	Complexe	Log K	Réf.
NO_3^-	32°C	$NaClO_4$ $\mu = 1$	$UO_2NO_3^+$	- 1,40	(24)
			$UO_2(NO_3)_2$	- 1,40	
			$UO_2(NO_3)^-$	- 0,49	
SO_4^{2-}	32°C	$NaClO_4$ $\mu = 1$	UO_2SO_4	1,63	(24)
			$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	3,78	
CH_3COO^-	25°C	$\mu \approx 0,2$	$UO_2CH_3COO^+$	2,70	(25)

C - Uranates

Les solutions de sels d'uranyle réagissent sur les oxydes ou les sels alcalins et alcalinoterreux pour donner des uranates insolubles dans l'eau qui les hydrolyse lentement, mais solubles dans les acides qui les détruisent.

En fonction du pH, ils ont des compositions différentes. PECHUROVA et ses collaborateurs (26) en titrant une solution de nitrate d'uranyle par de la soude observent les composés suivant en fonction du pH (Tableau II) :

pH	4,9	5,9 - 6	8,5	10,8 - 11	11,8
Uranate	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$\text{Na}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$	$\text{Na}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$	$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	Na_2UO_4

TABLEAU II

Tous les uranates alcalins sont insolubles.

PREMIERE PARTIE

FORMATION DE COMPLEXE EN MILIEU ALCALIN

ETUDE DU COMPLEXE

METHODE COLORIMETRIQUE DE DOSAGE DE L'URANIUM

I - MISE EN EVIDENCE DU COMPLEXE

Il y a possibilité de dissolution par la potasse du précipité obtenu par action du periodate bipotassique $K_2H_3IO_6$, sur le sulfate, l'acétate ou le nitrate d'uranyle. La solution obtenue a une couleur jaune.

A - Réactifs utilisés

Le nitrate et l'acétate d'uranyle sont en solution aqueuse $\frac{M}{10}$ ou $\frac{M}{20}$.

Le sulfate d'uranyle est préparé à partir d'acétate d'uranyle cristallisé : on ajoute à 22 g d'acétate d'uranyle, 12 cm³ d'acide sulfurique concentré. On chauffe dans une capsule de platine jusqu'à disparition de fumées blanches : on élimine ainsi l'acétate. A la fin de l'attaque, il ne doit plus y avoir d'odeur acétique. Après refroidissement, le sulfate obtenu est dissout dans 250 cm³ d'eau. La solution finale est environ $\frac{M}{20}$.

Le periodate bipotassique $K_2H_3IO_6$, 3H₂O est cristallisé à partir de potasse et de periodate KIO_4 . Il est préparé en solution aqueuse $\frac{M}{5}$.

Nous utilisons également une solution de potasse environ 4 M.

B - Expérience préliminaire

A quelques cm^3 de sulfate d'uranyle en solution, nous ajoutons 4 à 5 fois plus de periodate bipotassique en solution. Il y a formation d'un précipité qui se dissout par addition de sulfamant de potasse 4 M. Des résultats identiques sont obtenus avec l'acétate ou le nitrate d'uranyle.

L'ordre d'addition des réactifs a beaucoup d'importance : si nous mélangeons la potasse et le sel d'uranyle avant d'ajouter le periodate, il y a formation d'un précipité qui ne se redissout pas même dans un gros excès de periodate, et même au bout de plusieurs jours : c'est seulement un mélange d'uranates.

Il est certain qu'il se forme en milieu alcalin, un complexe uranyle periodate soluble, dont nous déterminerons les conditions de formation, en faisant varier les concentrations initiales en periodate, uranyle et potasse. Ce complexe est coloré en jaune, nous tracerons donc les spectres des solutions obtenues dans le domaine du visible. Comme ces spectres présentent un maximum d'absorption à 4500 Å, nous essayerons de vérifier, qu'à cette longueur d'onde, la variation de densité optique est proportionnelle à la variation de concentration de l'ion uranyle en solution : vérification de la loi de LAMBERT - BEER (27).

Au préalable il faut s'assurer que le gaz carbonique n'intervient pas dans la réaction : en effet, les solutions de potasse dissolvent toujours un peu de gaz carbonique. Les ions carbonate en solution aqueuse avec l'ion uranyle donnent deux complexes $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (28). Si ces complexes uranyle carbonate se forment également en milieu alcalin, il faudra travailler sous atmosphère d'azote.

C - Spectres des composés

L'appareil utilisé est un colorimètre JEAN et CONSTANT dont les indications sont proportionnelles mais non égales aux densités

optiques : 100 graduations du colorimètre représentent environ 1.D.O. Par la suite, nous désignerons par k.D.O. les lectures faites sur cet appareil, k étant la constante du colorimètre. Les solutions sont mises dans des cuves en verre de longueur : $L = 2 \text{ cm}$.

Un excès de potasse précipite une solution limpide d'uranyle carbonate : nous mélangeons des quantités variables de periodate bipotassique, acétate d'uranyle, carbonate de potassium et potasse 4 M. Dans le cas où un précipité se produit, il est filtré et nous déterminons la densité optique du filtrat, en fonction de la longueur d'onde. Nous traçons ainsi les spectres point par point des diverses solutions. Les résultats obtenus sont représentés par la série de courbes n° 2.

Les solutions A et B sont limpides. Elles sont passées telles que, au colorimètre. Elles présentent un maximum d'absorption à 4500 Å, dont la hauteur semble proportionnelle à la concentration en ion uranyle.

La solution D contient un précipité. Le filtrat est incolore et donne la valeur du blanc.

La solution C est limpide : elle est passée telle que au colorimètre.

Si nous mélangeons dans l'ordre indiqué :

1 cm³ d'acétate d'uranyle $\frac{M}{20}$
1 cm³ de carbonate de potassium à 10 g/L
5 cm³ de potasse 4 M,

nous obtenons un précipité, et le filtrat donne un spectre qui correspond au blanc. Il y a donc destruction du complexe uranyle carbonate par addition de potasse : comme la solution obtenue dans les essais A et B est limpide, nous pouvons affirmer que tout l'uranyle a réagi sur le periodate, et devient soluble dans la potasse concentrée. Le gaz carbonique ne gêne donc pas.

II - ETUDE COLORIMETRIQUE DU COMPLEXE URANYLE PERIODATE

Dans ce qui suit, les expériences ont été faites avec du sulfate, de l'acétate et du nitrate d'uranyle en solution. Elles ont abouti dans tous les cas au même résultat, c'est pourquoi nous ne mentionnons pas la nature de l'anion du sel d'uranyle utilisé.

A - Processus

Dans une solution aqueuse de sel d'uranyle en concentration $\frac{M}{20}$, nous ajoutons des quantités croissantes d'une solution aqueuse de periodate bipotassique $\frac{M}{5}$, le mélange est ajusté à un volume final constant avec une solution de potasse 4M de telle sorte que la concentration finale en ion OH^- soit supérieure ou égale à 2M. Il y a précipitation puis redissolution partielle ou totale du précipité. Nous déterminons les quantités d'ions periodate, uranyle qui composent le précipité, et celles qui restent dans la solution. La densité optique de la solution est mesurée à 4500 Å. Nous savons ainsi, à partir de quelle proportion de periodate par rapport à l'uranyle le complexe est formé totalement.

B - Méthodes de dosage utilisées

- La séparation solution précipité se fait par centrifugation.

- La quantité d'ion I^{7+} est mesurée sur 2 cm³ de solution par iodométrie classique : après avoir acidifié par de l'acide sulfurique $\frac{N}{10}$, nous ajoutons de l'iodure de potassium KI. Il y a alors oxydo réduction selon :



L'iode formé est dosé par une solution d'hyposulfite de sodium de titre convenable.

- Nous utilisons la méthode colorimétrique à l'eau oxygénée (29) pour déterminer la concentration en ion uranyle de la solution.

- Un calcul préliminaire permet d'évaluer la quantité probable d'ions UO_2^{2+} dans 4 cm^3 de solution : elle est de l'ordre de 2.10^{-5} ion gramme pour les expériences décrites par la suite.
- Nous traçons la courbe d'étalonnage en mesurant à 4400 Å la densité optique de :

$$\begin{aligned} \text{A} & \left\{ \begin{array}{l} x \text{ cm}^3 \text{ de sel d'uranyle } \frac{\text{M}}{100} \\ 4 - x \text{ cm}^3 \text{ de potasse } 4 \text{ M} \\ 6 \text{ cm}^3 \text{ d'eau oxygénée à } 3\% \end{array} \right. \\ \text{B} & \left\{ \begin{array}{l} x \text{ cm}^3 \text{ de sel d'uranyle } \frac{\text{M}}{100} \\ 4 - x \text{ cm}^3 \text{ de potasse } 4 \text{ M} \\ 6 \text{ cm}^3 \text{ d'eau} \end{array} \right. \end{aligned}$$

Il y a un précipité que l'on filtre pour mesurer la densité optique du filtrat.

Le mélange A est agité énergiquement avant d'en mesurer la densité optique : il y a en effet des bulles d'oxygène dues à H_2O_2 .

Les différences entre les densités optiques de A et du filtrat de B pour $x = 0 - 0,5 - 1 - 1,5 - 2 \text{ cm}^3$ donnent la courbe d'étalonnage n°3 dont les résultats sont bien reproductibles.

Nous avons vérifié la non interférence du periodate dans ce dosage : il est réduit par H_2O_2 en iodate qui ne gêne pas les mesures.

C - Essais et tableau de résultats

Nous mélangeons dans l'ordre

$$\begin{aligned} & 2 \text{ cm}^3 \text{ de sel d'uranyle } 0,03 \text{ M} \\ \text{A} & \quad x \text{ cm}^3 \text{ de periodate bipotassique } \frac{\text{M}}{5} \\ & 18 - x \text{ cm}^3 \text{ de potasse } 4 \text{ M} \end{aligned}$$

avec x variant de 0 à 2 : soit un rapport $\frac{(\text{I}^{7+})}{(\text{UO}_2^{2+})}$ variant de 0 à 6,5.

Le mélange A est centrifugé, le précipité est dissout dans un minimum d'acide sulfurique ($8 \text{ à } 16 \text{ cm}^3$ d'une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{5}$)

Ion UO_2^{2+} $\times 10^5$	x en cm^3	$\frac{(\text{I}^{7+})}{(\text{UO}_2^{2+})}$	Ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\times 10^3$	Ions I^{7+} $\times 10^4$	k.D.O. à 4400 Å pour 4 cm^3 Méthode H_2O_2	Ion UO_2^{2+} $\times 10^5$	$\frac{(\text{I}^{7+})}{(\text{UO}_2^{2+})}$	k.D.O. à 4500 Å	Ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\times 10^3$ pour doser I^{7+}	Ions I^{7+} $\times 10^5$	Ions UO_2^{2+} $\times 10^5$	$\frac{(\text{I}^{7+})}{(\text{UO}_2^{2+})}$
0	2	-	3,27	4	6,00	-	-	7,50	-	-	-	-
6	0	0	-	-	8,50	-	-	5,50	-	-	-	-
6	0,75	2,5	1,15	1,4	67,50	4,2	3,5	26	1,10	1,4	1,8	0,8
6	1	3,3	1,52	1,9	82	5,3	3,6	30,5	0,50	0,6	0,7	0,85
6	1,25	4,1	2,00	2,5	89,5	5,7	4,4	38	0,10	0,10	0,3	0,3
6	1,50	5	2,45	3	91	5,9	5	39	Pas de précipité			
6	1,75	6	2,87	3,6	91	5,9	6	39	Pas de précipité			
6	2	6,6	3,2	4	91,5	5,9	6,6	38,5	Pas de précipité			
INTRODUIT		ANALYSE DU FILTRAT							ANALYSE DU PRECIPITE			

TABLEAU III

et nous titrons le periodate. Après mesure de la densité optique de la solution à 4500 Å, nous la partageons en deux. $K_2H_3IO_6$ est titré sur 2 cm³ et l'ion UO_2^{2+} sur 4 cm³ par les 2 méthodes précédentes.

Nous supposons dans les calculs que le volume final est identique au volume initial 20 cm³, même après centrifugation.

Voici une série d'essais effectués et les résultats obtenus pour la solution d'acétate d'uranyle 0,03 M (Tableau III).

Si nous traçons la courbe des variations d'absorption à 4500 Å de la solution en fonction des ions uranyle en solution, nous obtenons une droite. Courbe n° 4 : la densité optique est donc proportionnelle à la concentration en ion uranyle dans la solution.

La courbe n° 5 représente la densité optique des filtrats obtenus à partir de mélange où la proportion d'ion periodate par rapport à l'ion uranyle est croissante.

Il apparaît que la réaction totale est produite pour un rapport $\frac{(I^{7+})}{(UO_2^{2+})} = 4,1$. Apparemment la réaction est complète pour les

premiers points de la courbe n° 5 : il se forme peut être un complexe contenant 4 ions periodate pour 1 ion uranyle.

III - CONCLUSION : POSSIBILITE D'UN DOSAGE COLORIMETRIQUE DE L'URANIUM

A - Mode opératoire

Dans une fiole jaugée de 25 cm³, nous mélangeons :

- x cm³ d'une solution contenant de 0 à 15 10⁻⁵ ion UO_2^{2+} .

Le pH doit être voisin de 2.

- y cm³ de periodate bipotassique $\frac{M}{5}$: y est calculé tel que le rapport $\frac{(I^{7+})}{(UO_2^{2+})}$ soit supérieur à 4

- z cm³ de potasse 4 M permettant d'ajuster le volume à

25 cm³. La concentration finale en ion OH⁻ doit être de l'ordre de 2 N.

La redissolution n'est pas immédiate et peut demander quelques minutes.

Nous mesurons la densité optique de la solution obtenue à 4500 Å.

Les résultats ne varient pas en fonction du temps, leur représentation donne des points en ligne droite, courbe n° 6, dont la valeur est indépendante de l'anion associé au cation uranyle. Nous pouvons affirmer qu'en milieu alcalin, il se forme un complexe uranyle periodate dont la densité optique suit la loi de LAMBERT BEER.

Nous avons pu calculer ϵ le coefficient d'extinction molaire du complexe à 4500 Å : avec le colorimètre JEAN et CONSTANT, il est livré un coin de verre qui est étalonné en densité optique, pour chaque longueur d'onde, et permet de faire correspondre les graduations du colorimètre aux densités optiques. D'autre part, la densité optique D.O est telle que

$$D.O = \epsilon LC$$

avec L Longueur de la cellule en cm, ici c'est 2

D.O. est connu

C est la concentration de la solution en mole par litre

ϵ le coefficient est tel que $\epsilon = \frac{D.O.}{LC}$. Nous pouvons le calculer.

A 4500 Å, pour $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ UO}_2^{2+}/\text{litre}$, nous avons k.D.O. = 50,5 dans une cellule de 2 cm

100 graduations de l'appareil correspondent à cette longueur d'onde à 1,05 D.O soit pour 50,5 ; 0,53 D.O

$$D'où : \epsilon = \frac{0,53}{2 \times 5 \cdot 10^{-3}} = 53$$

B - Influence des anions

Nous avons étudié l'influence de divers anions sur la valeur de l'absorption du complexe uranyle periodate en milieu alcalin.

- Préalablement, nous constatons qu'un excès de sodium gêne car il se forme du paraperiodate de sodium $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ insoluble.

- Nous préparons une série de mélange dont nous mesurons la densité optique à 4500 Å

2 cm³ d'acétate d'uranyle $\frac{\text{M}}{20}$ soit 10^{-4} mole d'ion UO_2^{2+}
 6,5 cm³ de periodate bipotassique $\frac{\text{M}}{5}$
 Sel de potassium dans 3 cm³ d'eau
 Nous complétons à 25 cm³ avec de la potasse 4 M.

Tous les sels utilisés sont des sels de potassium.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV.

Dénomination de l'anion	Masse de sel en mg	Nombre de moles de sel	$\frac{(\text{Sel})}{(\text{UO}_2^{2+})}$	k.D.O.
Bromure	198,50	$1,7 \cdot 10^{-3}$	17	53
Bromure	364,00	$3 \cdot 10^{-3}$	30	53,5
Bromure	373,15	$3,1 \cdot 10^{-3}$	31	53
Carbonate		ne gêne pas		
Nitrate	266,40	$2,6 \cdot 10^{-3}$	26	52
Chlorure	142,65	$1,9 \cdot 10^{-3}$	19	54
Periodate		un excès ne gêne pas		
Sulfate	339,80	$2,5 \cdot 10^{-3}$	25	52
Sans addition	-	-	-	52

TABLEAU IV

Tous ces anions ne gênent pratiquement pas le dosage, lorsqu'ils sont en quantité 20 à 30 fois plus grande que celle du cation uranyle.

- Des essais avec addition de phosphate sont également faits.

D'une part, nous ajoutons 3 cm³ d'une solution acide de phosphate de potassium (*environ 150 mg*) au nitrate d'uranyle. Le précipité formé est dissout par quelques cm³ d'acide sulfurique $\frac{1}{9}$. Nous ajoutons alors du periodate qui ne précipite pas car la solution est trop acide. Il faut alcaliniser lentement par addition de potasse 4 N jusqu'à apparition d'un léger trouble du au periodate d'uranyle qui précipite avant les uranates. Nous complétons alors avec la solution de periodate et nous ajustons à 25 cm³ avec de la potasse. La solution finale est limpide, nous en mesurons la densité optique à 4500 Å.

Il est possible d'ajouter directement le periodate bipotassique à la solution contenant le précipité de phosphate d'uranyle. Après agitation pendant $\frac{1}{4}$ d'heure environ, nous ajoutons lentement et en agitant la potasse 4 N. Il y a destruction du précipité et formation d'une solution limpide dont la densité optique est la même que celle de la solution obtenue par la méthode précédente.

Il faut faire l'addition de potasse très lentement car sinon une partie des ions uranyle est transformée en uranate qui ne peut être dissout par le periodate.

Voici les expériences et les résultats obtenus (Tableau V)

x cm³ UO₂(NO₃)₂ $\frac{M}{40}$

6,5 cm³ K₂H₃IO₆ $\frac{M}{5}$

150 mg de KH₂PO₄

Nous complétons à 25 cm³ avec KOH 4 N.

Valeur de x en cm ³	3,5	4	4,4
Valeur de k.D.O à 4500 Å sans phosphate	45,00	51,50	55,50
Valeur de k.D.O à 4500 Å avec phosphate	47,00	54	56,75
$\frac{(\text{PO}_4^{3-})}{(\text{UO}_2^{2+})}$	12	12	12

TABLEAU V

Le phosphate en excès augmente légèrement la valeur de la densité optique de la solution : l'augmentation est de 3% pour 12 ions phosphate par ion uranyle.

- Nous obtenons en milieu acide des précipités contenant soit 1 ion periodate pour 1 cation uranyle, soit 0,5 ion periodate pour 1 cation uranyle. Nous avons fait la série d'expérience suivante

- | | | |
|---|---|---------------------------------------|
| A - Nitrate d'uranyle cristallisé + Mélange | } | Periodate bi-potassique $\frac{M}{5}$ |
| | | Potasse 4 M |
- B - Précipité contenant $\frac{(\text{I}^{7+})}{(\text{UO}_2^{2+})} = 0,5 + \text{même mélange}$
- C - Précipité contenant $\frac{(\text{I}^{7+})}{(\text{UO}_2^{2+})} = 1 + \text{même mélange}$

La concentration finale en ion OH^- est partout égale à 2 ions OH^- par litre.

Nous constatons que dans C tout est dissout : la présence des anions periodate en quantité égale à celle des cations uranyle dans le corps à dissoudre empêche la formation d'uranate insoluble.

Dans A et B, tout n'est pas dissout.

CONCLUSION

Nous avons mis au point une méthode colorimétrique de dosage rapide des ions uranyle en milieu alcalin. Elle s'est avérée très pratique dans l'étude des divers précipités obtenus par la suite. Elle a permis de doser l'ion uranyle dans les complexes molybdo uranyle (30). Les précipités lorsqu'ils contiennent un rapport

$\frac{(UO_2^{2+})}{(I^{7+})} = 1$ peuvent être dissous directement dans les quantités adé-

quates d'un mélange periodate plus potasse, d'où gain de temps. Cette méthode est malheureusement peu sensible ($\Sigma = 53 \text{ } 20$ fois plus petit que celui de la méthode à eau oxygénée) mais elle est robuste et d'un emploi aisé. Elle permet une lecture dans le visible et évite les causes d'erreurs dues à la décomposition de l'eau oxygénée.

ESSAI DE CRISTALLISATION A PARTIR DE LA SOLUTION

DU COMPLEXE EN MILIEU ALCALIN

I - MODE OPERATOIRE

Nous précipitons une solution concentrée d'acétate ou de nitrate d'uranyle - environ 4 g de sel dissout dans le minimum d'eau - par 15 g de periodate bipotassique, de telle façon qu'il y ait dans la solution finale au moins 4 anions periodate pour 1 cation uranyle. Le précipité est solubilisé par 50 g de potasse en pastille. La solution limpide obtenue est concentrée à froid dans un dessiccateur à acide sulfurique sous vide.

La cristallisation est progressive et nous analysons les divers précipités obtenus.

II - ANALYSE ET RESULTATS

6 préparations sont ainsi mises en route : 3 à partir d'acétate et 3 à partir de nitrate d'uranyle.

- Dans tous les cas, nous obtenons après quinze jours environ une première partie de cristaux homogènes et bien formés :

les plus petits sont quadrangulaires

les plus gros sont teintés de jaune.

Nous les lavons à la potasse 4 N pour éliminer l'eau mère puis à l'alcool pur pour éliminer la potasse. L'analyse montre qu'il s'agit du

periodate pentapotassique décrit par SIEBERT (31) : $5\text{K}_2\text{O}, \text{I}_2\text{O}_9, 9\text{H}_2\text{O}$.
Il contient un peu d'uranate en impureté.

- Nous obtenons ensuite des aiguilles de nitrate ou d'acétate alcalin recouvertes d'une poudre orange à composition mal définie, le filtrat est remis au dessiccateur.

- Le dernier précipité est séparé du filtrat pratiquement incolore, il est lavé plusieurs fois à la potasse 4 N puis à l'alcool, sans pour autant apparaître comme nettement cristallisé.

Son analyse donne les résultats rassemblés dans le Tableau VI.

Tous ces précipités sont conservés à l'abri de l'air dans un dessiccateur à potasse.

Dans ces essais le potassium est dosé par la méthode de spectrophotométrie de flamme (32) après avoir vérifié la non influence de la présence d'uranyle et de periodate sur les résultats trouvés. Cette méthode sera également utilisée pour des dosages ultérieurs de sodium.

1 essai réalisé à partir d'acétate donne comme résultat pour la 2ème fraction de précipité obtenu

1 ion UO_2^{2+}

0,5 ion I^{7+}

5,68 ions K^+

et pour la 3ème fraction

1 ion UO_2^{2+}

0,315 ion I^{7+}

4,56 ions K^+

L'essai réalisé à partir de nitrate donne pour les mêmes fractions

Sol. Départ	Masse précipité mg	Lect. cc $S_2O_3^{2-} \frac{M}{10}$	Nombre I^{7+}/g	Masse Précipité mg	kDO à 4500 Å	Nombre UO_2^{2+}/g	$\frac{(I^{7+})}{(UO_2^{2+})}$
Acétate	103,50	14,95	$18,07 \cdot 10^{-4}$	154,00	35,5	$4,14 \cdot 10^{-4}$	4,25
	82,90	11,95	$18,02 \cdot 10^{-4}$	112,05	29	$4,35 \cdot 10^{-4}$	
Nitrate	103,85	5,20	$6,26 \cdot 10^{-4}$	79,80	73,5	$18,5 \cdot 10^{-4}$	0,33
	104,40	5,37	$6,42 \cdot 10^{-4}$	101,60	97,5	$19,5 \cdot 10^{-4}$	
Acétate	104,25	8,32	$9,97 \cdot 10^{-4}$	223,10	38	$3,13 \cdot 10^{-4}$	3,18
Nitrate	389,10 ds 25 cc	5 cc de 25 cc ↳ 5,67	$9,10 \cdot 10^{-4}$	3,75 cc des 25 cc	52,5	$17,3 \cdot 10^{-4}$	0,51
	290 ds 25 cc	5 cc de 25 cc ↳ 4,27	$9,20 \cdot 10^{-4}$	5 cc des 25 cc	54	$18,1 \cdot 10^{-4}$	
	203,7 ds 25 cc	4 cc des 25 cc ↳ 5,70	$8,74 \cdot 10^{-4}$	5 cc des 25 cc	38,5	$17,4 \cdot 10^{-4}$	

TABLEAU VI

2ème	[	1 ion UO_2^{2+}
		3,27 ions I^{7+}
		12 ions K^+
3ème	[	1 ion UO_2^{2+}
		2,34 ions I^{7+}
		10,4 ions K^+

Nous lavons le 3ème précipité avec de la potasse 4N, nous entraînons $13 \cdot 10^{-3}$ ions I^{7+} et $0,6 \cdot 10^{-3}$ ions UO_2^{2+} . Si nous recommençons plusieurs fois les quantités d'ions uranyle et periodate entraînées diminuent. Nous lavons alors à l'alcool jusqu'à neutralité de l'alcool de lavage, et nous analysons le précipité sec : il contient 0,43 anion periodate pour 1 cation uranyle.

Nous avons vérifié que le periodate n'avait pas été réduit en iodate : nous prenons 200 mg de produit précipité. Nous ajoutons de l'eau et de l'acide sulfurique $\frac{\text{N}}{5}$ de façon à bien dissoudre tout le précipité. Nous le partageons en 2 parties égales. Dans l'une, nous dosons le periodate. L'autre partie est additionnée de glycol, qui après $\frac{1}{4}$ d'heure a réduit tout le periodate en iodate. Nous dosons l'iodate formé. Nous pouvons en déduire la quantité de periodate initiale. Les deux résultats correspondent, le produit obtenu ne contient donc pas d'iodate.

Remarque

Nous constatons que la potasse ayant servi à dessécher les précipités devient brun orange. Après l'avoir reprise par de l'acide sulfurique, nous obtenons un liquide acide et brun contenant un dépôt souillé. Le précipité recueilli sur filtre sans cendre est soigneusement lavé à l'eau. Sa calcination se fait sans résidu. Il se dissout dans une solution de periodate bipotassique : il ne contient donc pas d'ion uranyle, qui donne un précipité avec le periodate. Le filtrat ne contient ni cation UO_2^{2+} , ni anion IO_4^- . La couleur jaune de la potasse est sans doute d'origine organique.

Ces résultats montrent que par concentration, nous n'avons pas réussi à précipiter un uranyle periodate à la composition bien définie, nous détruisons le complexe qui donne alors un mélange d'uranate et de periodate insoluble en milieu très alcalin.

DEUXIEME PARTIE

ACTION DU METAPERIODATE NaIO_4

SUR LES SELS D'URANYLE

Lors de nos manipulations, nous avons analysé le précipité qui se forme initialement lorsqu'on ajoute une solution de periodate bipotassique $K_2H_3IO_6$ à une solution d'acétate ou de nitrate d'uranyle. Puis, nous avons étudié l'action du periodate de sodium $NaIO_4$ sur ces mêmes solutions. Mais dans cet exposé, nous décrivons d'abord l'action du métaperiodate de sodium, qui n'introduit pas d'alcalinité sur le nitrate d'uranyle, car l'ion nitrate complexe beaucoup moins l'ion uranyle que l'ion acétate, il est donc plus facile de caractériser la réaction periodate sur uranyle et de l'isoler des réactions annexes.

ACTION SUR LE NITRATE D'URANYLE



INTRODUCTION

Le métaperiodate de sodium est obtenu à partir de periodate trisodique : $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$. Après avoir recouvert $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ d'eau distillée, nous chauffons et ajoutons de l'acide nitrique concentré, jusqu'à acidification du mélange. Il y a solubilisation et le métaperiodate $\text{NaIO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ cristallise lors du refroidissement.

Dans l'étude des réactions en solution, nous avons suivi l'action de proportions croissantes de métaperiodate de sodium sur une solution de nitrate d'uranyle, par potentiométrie, pHmétrie, et surtout, les composés formés s'étant révélés plus absorbants dans le domaine des spectres visibles que l'ion UO_2^{2+} , par spectrophotométrie. La méthode des mélanges a été aussi utilisée.

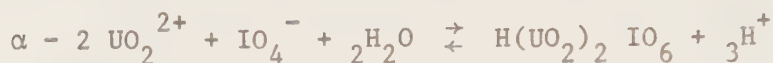
Des composés cristallisés ont été obtenus, les différentes méthodes conduisent à des conclusions cohérentes, mais qui ne se dégagent qu'une fois connu l'ensemble des résultats. Aussi, jugeons-nous qu'il est préférable de donner, dès à présent, les conclusions essentielles.

A - Complexes avec le periodate

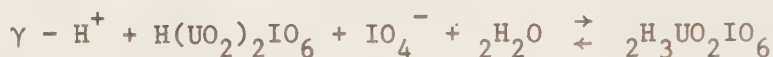
Nous obtenons par action de proportions croissantes de métaperiodate de sodium sur une solution de nitrate d'uranyle, d'abord du diuranyle periodate, puis du monouranyle periodate en solution. Les deux espèces peuvent être cristallisées : nous préci-

pitons l'acide faible $\text{H}(\text{UO}_2)_2\text{IO}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ mélangé d'un peu de sel $\text{Na}(\text{UO}_2)_2\text{IO}_6$ et le sel $\text{H}_2\text{M}(\text{UO}_2)_2\text{IO}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ où M est un cation monovalent.

Les deux espèces complexes sont des acides faibles, leurs réactions de formation sont :



la formation du monouranyle periodate à partir du diuranyle periodate est



Les deux complexes sont d'autant moins stables que la solution est plus acide.

La transformation du di en mono est favorisée par un excès de periodate et un accroissement de l'acidité.

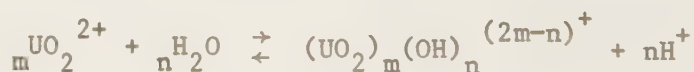
Remarquons que pour des pH assez élevés où les complexes seraient sous forme d'anions libres, l'acidité n'influerait plus la transformation du di en mono :



B - Complexations parallèles

Des complexations latérales peuvent intervenir du fait du nitrate d'uranyle : les ions OH^- donnent avec le cation UO_2^{2+} des complexes hydroxo et les nitrates des complexes uranyle nitrate.

- Les complexes hydroxo susceptibles de se former par hydrolyse suivent la réaction générale :



avec une constante

$$k_{mn} = \frac{(UO_2)_m (OH)_n^{(2m-n)^+} (H^+)^n}{(UO_2^{2+})^m}$$

dont les valeurs sont, en milieu nitrate pour une force ionique $\mu = 1$ (33), données dans le Tableau VII.

m	n	Log k_{mn}
1	1	- 5,7
2	2	- 5,92
3	4	- 12,79
3	5	- 16,22

TABLEAU VII

Le calcul montre que dans la solution de nitrate d'urany-
le à $pH < 3$, seul existe pratiquement le complexe 2 - 2, et que
95 % de l'uranium total est non complexé (sous forme d'ion UO_2^{2+}).
A pH_2 tout l'uranyle est libre.

En conclusion, l'intervention des complexes hydroxo est
négligeable dès $pH = 3$ et nulle pour $pH \leq 2$.

- Les complexes nitrate

La littérature indique comme complexe le plus stable
 $UO_2(NO_3)^+$ de constante de stabilité $K = 0,21$ à force ionique 5,4 (14).
Un second auteur donne $K = 0,04$ à force ionique 1 (24). Nous en exa-
minerons les conséquences pour chaque méthode au cours de notre
travail.

ACTION DE NaIO_4 SUR LE NITRATE D'URANYLE

EN SOLUTION AQUEUSE A $\text{pH} < 2$

I - DETERMINATION DE LA NATURE CATIONIQUE OU ANIONIQUE DES COMPLEXES

FORMES

A - Idée de base

Une purification courante des minerais uranifères utilise une résine échangeuse d'anion, ammonium quaternaire : après broyage humide, le minéral subit une attaque sulfurique. En solution sulfurique, l'uranium VI existe principalement sous forme de cation uranyle UO_2^{2+} mais aussi sous forme des complexes : UO_2SO_4 , $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$. L'uranium peut être ainsi fixé par une résine échangeuse d'anions, sous forme sulfate (34) les ions Cl^- et NO_3^- moins complexants ne donnent pas lieu à ce phénomène. La résine utilisée est une résine anionique I.R.A. 400 Cl^- . Nous avons pensé appliquer cette méthode à l'identification de la nature des complexes uranyle periodate.

B - Processus

La résine chlorure est transformée en résine nitrate. Ensuite, une quantité donnée de cette résine nitrate est ajoutée à un volume connu de la solution à étudier. Le lendemain, nous filtrons, la résine est rincée à l'eau : le filtrat et les eaux de rinçage sont récupérés dans une fiole jaugée et l'ensemble est ajusté à un volume connu. Nous y dosons alors les ions uranyle et periodate.

Pour chaque ion, la différence entre la concentration initiale et la concentration finale permet de connaître la proportion, éventuellement fixée par la résine.

C - Expériences et résultats

- 5 g de résine dans 20 cm³ de nitrate d'uranyle $\frac{M}{20}$: il n'y a pas de cation uranyle fixé

- 5 g de résine dans 10 cm³ de periodate de sodium $\frac{M}{5}$: l'anion periodate est pratiquement totalement fixé sur la résine : $1,9 \cdot 10^{-3}$ ion IO_4^- pour $2 \cdot 10^{-3}$ mis initialement

- 20 cm³ de nitrate d'uranyle $\frac{M}{20}$ + 10 cm³ de periodate de sodium $\frac{M}{5}$: soit 2 ions periodate par ion uranyle. Nous ajoutons 5 g de résine à cette solution limpide : $0,36 \cdot 10^{-3}$ ion UO_2^{2+} sont fixés pour 10^{-3} mis initialement soit le tiers. Il y a $17,75 \cdot 10^{-4}$ ion I^{7+} sur la résine pour $20 \cdot 10^{-4}$ mis en solution. Nous avons donc fixé $0,2$ ion UO_2^{2+} par anion periodate : il y a complexation certaine d'une partie des ions uranyle, par le periodate, sous forme anionique.

- 20 cm³ de nitrate d'uranyle $\frac{M}{20}$ + 2 cm³ de periodate de sodium $\frac{M}{5}$ soit $0,5$ ion periodate par ion uranyle. Nous ajoutons alors 5 g de résine. Il y a $3,3 \cdot 10^{-4}$ anion periodate fixé pour $4 \cdot 10^{-4}$ mis en solution, et $0,26 \cdot 10^{-3}$ ion uranyle pour 10^{-3} mis en solution (soit le quart).

La résine a fixé $0,8$ cation uranyle par anion periodate : nous pouvons affirmer qu'il y a formation d'un complexe anionique uranyle periodate.

II - COURBES DE TITRAGE ET INTERPRETATION

A - Description de l'appareil de mesure

L'appareil utilisé est un pHmètre Tacussel. Nous utilisons une électrode de verre comme électrode indicatrice de pH, une électrode de platine pour indiquer le potentiel, et une électrode à sulfate mercureux comme référence. Nous mesurons dans la solution, le

pH et le potentiel à chaque instant. Le pHmètre est étalonné à pH = 4 avec une solution saturée de phtalate acide de potassium. Nous prenons l'électrode de platine car c'est la plus couramment utilisée en présence de periodate ; quant à l'électrode à sulfate mercurieux, bien que l'équilibre solution électrode se fasse moins rapidement qu'avec l'électrode au calomel, elle est utilisée de préférence à cette dernière, car elle n'introduit pas d'ions Cl^- qui réduisent légèrement le periodate (35).

B - Expérience

à 10 cm^3 d'une solution de nitrate d'uranyle $\frac{\text{M}}{20}$ dilué à 100 cm^3 environ, nous ajoutons goutte à goutte 20 cm^3 d'une solution de periodate de sodium $\frac{\text{M}}{10}$. Nous mesurons parallèlement le pH et le potentiel en attendant que les équilibres soient bien établis : il faut 5 minutes au début, puis lorsque nous avons ajouté 0,5 anion periodate par cation uranyle, l'équilibre se fait pratiquement instantanément : c'est un équilibre réel, puisque du jour au lendemain, les valeurs obtenues ne varient plus. Les résultats sont représentés par les courbes n° 7. Pour 20 cm^3 de periodate ajouté, le potentiel et le pH continuent à croître légèrement : de 1,84 à 2,08 pour le pH ; de 527 mV à 592 mV pour le potentiel. Il n'y a pas précipitation des solutions, mais un accroissement de leur couleur jaune.

- La courbe de titrage pHmétrique indique une baisse de pH jusqu'à addition de 0,5 periodate par uranyle, il y a ensuite stabilisation autour de pH 1,90 avec cependant une légère remontée due à la simple action de NaIO_4 sur l'eau.

L'abaissement de pH provient de la réaction



permettant de former IO_6^{5-} qui entre généralement dans la composition de complexes métalliperiodiques (6) (45) (46).

- La courbe potentiométrique est immédiatement ascendante

puis le potentiel se stabilise. La montée immédiate de potentiel indique la présence dans la solution, au début, de periodate libre ou d'un complexe aussi oxydant que le periodate, puis le potentiel se stabilise parallèlement au pH, ce qui suit la théorie de MALAPRADE qui a montré (36) qu'une électrode de platine plongeant dans une solution de periodate pur avait un potentiel élevé $E_0 = 1,4$ V dépendant assez peu de la concentration en periodate, mais diminuant quand le pH croît (*environ 0,06 V par unité de pH*) nous disons maintenant qu'il s'établit un potentiel mixte.

- L'accroissement de la couleur jaune de la solution prouve la présence d'un complexe uranyle periodate soluble : en effet, si nous ajoutons, un sel de sodium autre que le periodate, à la solution de sel d'uranyle (*un sulfate, par exemple*) qui complexe relativement peu l'ion UO_2^{2+} (37) la densité optique de la solution n'est pas modifiée à 4275 Å - Longueur d'onde où le complexe uranyle periodate présente, nous le verrons, un maximum d'absorption. Il y a sûrement formation de un ou plusieurs complexes que nous essayons de mettre en évidence.

III- ETUDE COLORIMETRIQUE

Puisque l'action du periodate de sodium sur le nitrate d'uranyle se manifeste par une variation d'intensité de la couleur jaune de la solution, nous avons envisagé la possibilité d'une étude colorimétrique des réactions.

A - Tracé des spectres

L'appareil utilisé est le colorimètre JEAN et CONSTANT. Nous traçons les spectres point par point, des solutions limpides à la composition suivante :

10 cm³ de nitrate d'uranyle $\frac{M}{20}$
 x cm³ de métaperiodate de sodium $\frac{M}{5}$
 Compléter à 25 cm³ avec de l'eau.

Les courbes représentatives des spectres sont les courbes n° 8 avec comme nomenclature pour chaque valeur de x : Tableau VIII.

x	0	0,25	0,75	1	2	2,75	3	3,5
Nom de la courbe	A	B	C	D	E	F	G	H

TABLEAU VIII

La série de courbes présente 2 maxima dont l'un à 4275 Å croît jusqu'à devenir prédominant.

Sur toute la longueur du spectre D atteint une densité optique maximum D_m qui est constante pour chaque longueur d'onde lorsqu'on a ajouté plus de 1,5 ion periodate par ion uranyle : il y a surmen. alors complexation totale des ions uranyle, sous forme d'un complexe C de densité optique D_m à une longueur d'onde donnée.

Théoriquement, s'il ne se forme qu'un seul complexe C, toutes les mesures concernent alors des mélanges de 2 absorbants : l'uranyle libre, et C. Nous avons mesuré la densité optique de quantités croissantes de periodate, elle est de l'ordre de 6 tout au long du spectre entre 3800 et 5000 Å, l'eau distillée a une densité optique de 4. Il faudra faire les corrections nécessaires.

Un calcul simple montre qu'alors, pour une solution donnée où la proportion d'ion uranyle complexé par le periodate est α , et à une longueur déterminée nous pouvons écrire

$$\alpha = \frac{D - D_m}{D_m - D_0}$$

d représentant la densité optique du mélange

D_m est la densité optique du complexe mesurable lorsque

$\alpha = 1$

D_0 est la densité optique de l'uranyle non complexé par le

periodate, mesurable lorsque $\alpha = 0$.

La même valeur de α doit être obtenue pour toutes les longueurs d'onde.

Expérimentalement sur les courbes 8 :

G représente la valeur D_m

A représente la valeur Δ .

Si d est la densité optique mesurée pour une longueur d'onde donnée, en fonction d'une certaine quantité de NaIO_4 dans le mélange, nous pouvons écrire :

$$\alpha = \frac{d - 6 - (\Delta - 4)}{D_m - 6 - (\Delta - 4)} = \frac{d - \Delta - 2}{D_m - \Delta - 2}$$

α est la proportion d'uranyle complexé. Les mesures faites donnent les résultats suivants pour les valeurs représentées par la courbe 8 (Tableau IX).

La constante de α est vérifiée dans le cas où les écarts $d - \Delta$ et $D_m - \Delta$ ne sont pas susceptibles d'être entachés d'une erreur trop forte : les écarts constatés avec la valeur moyenne pouvant être dus à une erreur absolue de $\pm 0,5$ sur $d - D - \Delta$.

Il semble donc qu'il y ait formation d'un seul complexe. Mais la constante de α peut être assurée, même s'il existe plusieurs complexes uranyle periodique, et même si l'uranium non complexé par le periodate est lui-même sous forme de plusieurs espèces : il suffit que tous les complexes uranyle periodate de type U_mI_n aient une densité optique $D_m = Kxm$, c'est-à-dire résultant d'un effet constant de l'uranium quelque soit le complexe. D_m représente alors bien la densité optique due à 100 % d'uranyle complexé.

En ce qui concerne l'ion UO_2^{2+} non complexé par les periodates, s'il est complexé latéralement par un autre ion L^{n-} , nous avons

$$(\text{UO}_2^{2+})_{\text{global}} = (\text{UO}_2^{2+})_{\text{libre}} + (\text{UO}_2\text{L}^{(2-n)+})$$

λ en Å	Nom du Spectre	A		B		C		D		E		F		G	
		Δ	α	d	α	d	α	d	α	d	α	d	α	D	α
4000		31	0	33	0	36	0,35	37	0,47	36,5	0,41	41,0	0,94	41,5	1
4025		35	0	39	0,17	42	0,43	43	0,52	44	0,60	47,5	0,91	48,5	1
4050		35,5	0	41,5	0,25	44,5	0,44	46,5	0,56	48	0,66	52,0	0,91	53,5	1
4075		35	0	42,5	0,27	46,5	0,46	48,5	0,56	51	0,68	56,0	0,93	57,5	1
4100		36,5	0	45	0,27	50	0,48	51,5	0,54	56	0,73	60,5	0,92	62,5	1
4125		39,5	0	49,5	0,29	55	0,49	57,5	0,58	62	0,75	67	0,93	69	1
4150		40	0	52,5	0,31	58	0,48	61	0,57	67	0,75	72,5	0,91	75,5	1
4175		37	0	51,5	0,32	58	0,49	61	0,57	68	0,75	74,0	0,91	77,5	1
4200		34	0	50	0,33	57	0,50	60,5	0,58	68,5	0,77	75	0,93	78	1
4225		34	0	51	0,33	58,5	0,49	62	0,57	72	0,79	77,5	0,91	81,5	1
4250		34	0	53,5	0,35	61,5	0,50	65,5	0,58	76,5	0,80	82,5	0,92	86,5	1
4275		32,5	0	53	0,34	61,5	0,49	66	0,58	77	0,78	84,5	0,91	89	1
4300		28	0	49,5	0,35	57	0,49	63	0,60	74	0,80	81,0	0,93	85	1
4325		24,5	0	44,5	0,34	53	0,50	57,5	0,58	69	0,79	77,0	0,94	80	1
4350		22	0	42	0,34	50	0,49	54,5	0,57	65,5	0,78	72,5	0,91	77	1
4375		21,5	0	40,5	0,33	48,5	0,48	53	0,56	64	0,77	71	0,90	76	1
4400		20	0	38,5	0,32	46,5	0,48	51	0,57	61,5	0,77	69	0,92	73	1
4425		17,5	0	36	0,34	43,5	0,49	48	0,58	57,5	0,78	64,5	0,92	68,5	1
4450		15,5	0	32,5	0,33	40	0,49	43,5	0,57	52,5	0,77	58,5	0,90	63	1
4500		13	0	25,5	0,29	31	0,44	34	0,52	41	0,71	47	0,88	51,5	1
4600		9,5	0	18,5	0,28	22,5	0,43	25	0,53	29	0,69	34,5	0,90	37	1

TABLEAU IX

Nous constatons que α est pratiquement constant tout au long du spectre, pour une proportion donnée de periodate et quelque soit le rapport $\frac{(UO_4)^{2+}}{(UO_2)^{2+}}$

il suffit que l'absorbance globale des ions uranyle libres et complexés conserve une valeur constante dans toutes les expériences pour que la relation donnée pour α soit encore valable.

Ceci se produit si les ions UO_2^{2+} et $\text{UO}_2\text{L}^{(2-n)+}$ ont la même absorbance, ou si ces deux ions ayant des absorbances différentes, le rapport

$$\frac{(\text{UO}_2^{2+})}{(\text{UO}_2\text{L}^{(2-n)+})}$$

est constant. Ceci ne peut être vrai que si la concentration en ion L^{n-} est en gros excès par rapport aux ions UO_2^{2+} : elle est alors pratiquement constante.

Dans notre cas, les ions UO_2^{2+} , non complexés par les anions IO_4^- peuvent être complexés par les ions OH^- ou NO_3^- . Le pH initial de la solution de nitrate d'uranyle $\frac{\text{M}}{20}$ est inférieur à 3, et il diminue au cours de la réaction : la complexation de l'uranyle par les ions OH^- est donc négligeable.

Le nitrate n'intervient que lorsqu'on ajoute un gros excès de nitrate de sodium pour maintenir constante la force ionique et il a alors un effet constant.

B - Variation de D à 4275 Å en fonction du rapport $\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})}$
et du pH

- Si nous reportons point par point en fonction de la quantité de métaperiodate de sodium, la densité optique à 4275 Å, pour les essais suivants :

10 cm³ de nitrate d'uranyle $\frac{\text{M}}{20}$
x cm³ de métaperiodate de sodium $\frac{\text{M}}{5}$
Compléter à 25 cm³ avec de l'eau,

nous obtenons les résultats reportés sur la courbe n° 9.

Nous nous rendons compte que la courbe présente un palier

à partir de 2 anions periodate ajouté par ion uranyle. Les premiers points de la courbe sont alignés. Cette courbe est typique d'une réaction non totale, sauf quand l'un des deux réactifs est en excès : palier quand l'ion IO_4^- est en excès, points alignés quand l'ion UO_2^{2+} est en excès. L'intersection de la tangente à l'origine avec le prolongement du palier est bien définie : elle correspond alors à une réaction totale assurée pour un rapport :

$$\frac{(\text{UO}_2^{2+})}{(\text{IO}_4^-)} = 2. \text{ Ceci a pu être vérifié plusieurs fois, il semble donc}$$

qu'à ce pH, il se forme d'abord un complexe à 2 ions uranyle pour 1 ion periodate.

- Si nous abaissons le pH par addition de quantités données d'acide nitrique de titre convenable, nous observons une diminution de la densité optique à 4275 Å quelques soient les proportions des ions uranyle et periodate en solution.

10 cm³ de nitrate d'uranyle $\frac{M}{20}$
 x cm³ de NaIO_4 $\frac{M}{5}$
 y cm³ de HNO_3 = 0,1 ou 1 N
 Compléter à 25 cm³ avec H_2O .

Mesurer corrélativement le pH et la densité optique à 4275 Å. Nous ne pouvons réaliser de solutions de pH supérieures à 2,3 avec des proportions :

$$\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} \text{ supérieures à } \frac{1}{2}, \text{ car il y a alors précipitation.}$$

Voici une série de résultats obtenus représentés par la courbe 10 et le Tableau X.

Nous avons également vérifié que l'addition d'acide nitrique avant le métaperiodate ne modifie pas la valeur de la densité optique obtenue en ajoutant le métaperiodate avant l'acide.

Une constatation s'impose : pour des proportions constan-

		HNO ₃ = 0,1N.....			HNO ₃ = N.....	
x cm ³	y cm ³	0	5	10	5	10
0	D	31	28	28	29,0	30,5
	pH	3,10	2	1,60	0,95	0,60
0,5	D	54	42,5	37,5	31,5	32,0
	pH	2,20	1,85	1,65	1,05	0,72
1,25	D	73	58	49	35	32
	pH	2,25	1,85	1,65	1,10	0,80
2	D	81	67,5	59,5	40	35
	pH	2	1,80	1,70	1,10	0,70
2,5	D	84	72	63	41	37
	pH	2,05	1,85	1,65	1,05	0,75
5	D	91	84	77	51	42,5
	pH	2,10	1,85	1,65	1,10	0,75

TABLEAU X

tes de periodate par rapport à l'uranyle, la baisse de pH entraine une diminution immédiate de la densité optique. Il n'y a plus de palier supérieur. L'augmentation de la concentration en ion H⁺ détruit le complexe en déplaçant l'équilibre. Ceci vérifie bien les hypothèses que nous avons émises en introduction à ce chapitre.

Comme le complexe uranyle periodate est totalement formé lorsqu'on a une densité optique D_m , une augmentation de pH ne doit pas avoir d'influence sur la valeur D_m .

- Nous avons réalisé de nombreux essais, en faisant croître le pH par addition de soude : la soude précipite légèrement et localement, un mélange nitrate d'uranyle métaperiodate de sodium, puis la solution redevient bien limpide par agitation : il faut être certain de la redissolution totale du précipité avant de mesurer la densité optique, c'est pourquoi bien des essais ont dû être éliminés. Il en résulte une série qui nous permet d'affirmer que la complexation est bien totale sur le palier, et que la valeur du pH, à partir du moment où le complexe n'est pas détruit, est sans action sur la valeur de la densité optique.

Voici la série des divers résultats obtenus, compte tenu de la valeur du blanc (Tableau XI).

pH	1,90	1,90	2,20	2,10	2,14	1,94	2,20
$D_m = k \cdot D \cdot O$ à 4275 Å	86	86	88	89	90	87	88

TABEAU XI

Les différences constatées sont dues à la précision des mesures, et non aux variations de pH. Nous prendrons dans la suite de notre travail pour D_m à 4275 Å la valeur moyenne 88.

La complexation totale des cations uranyle en solution, n'est possible que pour un pH de l'ordre de 2 et pour un rapport

$$\frac{(IO_4^-)}{(UO_2^{2+})} > 2.$$

Au-dessus de pH 2,3, il est hasardeux de faire des mesures : ou l'excès de periodate est trop grand, ou la concentration en ion

Na^+ est trop importante, de toute façon, cela suffit pour amorcer une précipitation.

- Au regard de ces observations, nous nous rendons compte que les premiers points de la courbe n° 9, ont été déterminés sur des solutions de pH supérieur à celui des points suivants (*voir courbe pHmétrique n° 7*).

Comme la valeur du pH a beaucoup d'influence sur la quantité de complexe formé, il faut mesurer à nouveau les densités optiques des premiers points pour des valeurs de pH voisines de 2.

Nous préparons une solution de nitrate d'uranyle $\frac{M}{20}$ acidifiée à pH 2 par addition d'acide nitrique 0,1 N, et nous retraçons la courbe 9 (*courbe 9 bis*) : les deux courbes sont identiques (*la différence de valeurs obtenue pour le palier D_m est due à l'utilisation de 2 colorimètres JEAN et CONSTANT différent*). L'intersection du palier avec la tangente aux premiers points se fait toujours pour une quantité de periodate telle que :

$$\frac{(\text{UO}_2^{2+})}{(\text{IO}_4^-)} = 2$$

CONCLUSION

Lorsqu'on ajoute du periodate de sodium à du nitrate d'uranyle, il y a formation immédiate de complexe soluble, apparemment aussi oxydant que le periodate seul : c'est un diuranyle periodate, et la baisse de pH indique bien la formation d'un complexe en IO_6^{5-} . La réaction devient ensuite incomplète et la méthode des mélanges nous montrera que l'addition de periodate provoque la formation de monouranyle periodate. Il y a donc coexistence des deux complexes. Si le monouranyle periodate se formait seul, les premiers points représentatifs des densités optiques sur les courbes 9 - 9 bis 10 devraient être en dessous de la droite OB. Or, ils sont bien au-dessus et certains sont même sur OA. Il est certain qu'il se forme d'abord le diuranyle periodate.

La présence des deux complexes et la constante de α tout au long du spectre, exige que les deux acides uranyle periodique à 1 et 2 ions uranyle par anion periodate aient respectivement des absorbances $K \times 1$ et $K \times 2$: K étant attribué à 1 uranyle complexé par le periodate.

Les complexes formés sont anioniques, leur formation est très dépendante du pH et des diverses concentrations : pour des pH < 1, ils n'existent pratiquement plus, pour des pH > 2,3 et des proportions de periodate telles que :

$$\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} > 1, \text{ ils précipitent.}$$

ACTION D'UN EXCES DE PERIODATE

CALCUL DES CONSTANTES

I - NECESSITE DE MAINTENIR LA FORCE IONIQUE CONSTANTE

Nous avons vu que le tracé des spectres permet de définir une proportion α d'ion uranyle complexé dans chaque solution, et pour toute concentration en periodate. Connaissant les concentrations, en ions : periodate, uranyle libre et uranyle complexé, H^+ , nous pouvons calculer la constante de formation du complexe, en fonction des concentrations et pour une force ionique déterminée.

Pour que la réaction étudiée n'entraîne pas une variation notable de la force ionique, on ajoute ordinairement un électrolyte indifférent en concentration beaucoup plus importante que celle des réactifs.

Dans toutes les expériences qui vont suivre, nous maintenons la force ionique constante à 0,5 par addition convenable de nitrate de sodium en solution 2 M. $\mu = 0,5$ étant la force ionique maxima réalisable sans précipitation des solutions.

Une première difficulté rencontrée est la précipitation de certaines solutions en présence du sel de sodium $NaNO_3$: les essais où il n'y a pas d'addition d'acide nitrique, ceux correspondant donc à la possibilité de complexation totale (Courbe 9) précipitent. Ceci nous gêne pour mesurer la densité optique du complexe à force ionique 0,5 : nous admettons qu'elle est la même que celle des solutions contenant 10 cm^3 d'ion uranyle en solution $\frac{M}{20}$, totalement complexé,

dans un volume de 25 cm³. C'est la valeur 88 trouvée précédemment.

II - ETUDE CLASSIQUE PAR LA METHODE MELANGES

A - Description de la méthode

Une étude classique des solutions complexes est la méthode des mélanges de JOB (38).

Une solution contenant l'ion A est complexée par une solution contenant B suivant :



Une méthode précise permet de mesurer une propriété proportionnelle à $(A_m B_n)$ (en l'occurrence, c'est la mesure de la densité optique à une longueur d'onde donnée).

On peut démontrer que si les deux solutions mélangées, sont équimoléculaires et que si le volume final est constant, la concentration en complexe, donc la densité optique, est maxima pour une valeur $v = \frac{n}{m+n}$ dans le cas où il y a 1 - v : volume de A à la concentration A_0 et v volume de B à la concentration $B_0 = A_0$.

Dans le cas où la propriété choisie ne dépend plus uniquement de la concentration du complexe, mais est liée à la concentration des deux autres constituants, on peut encore utiliser la méthode, à condition que cette propriété soit additive par rapport aux 3 constituants : c'est ce qui se passe ici pour deux constituants. C'est alors la différence entre la densité optique déterminée expérimentalement et la densité optique qu'aurait le mélange periodate uranyle, s'il n'y avait pas réaction, qui présente un maximum pour :

$$v = \frac{n}{m+n}.$$

B - Application à notre étude

La méthode des mélanges exigeant l'application de la loi

d'action de masse avec $K_{AmBn} = \frac{(A)_m (B)_n}{(A)^m (B)^n}$, nous opérons à force ionique constante. Dans le cas présent, nous montrerons plus loin que K dépend du pH, nous maintiendrons également le pH constant.

- Détermination du pH

Notre étude a d'abord été réalisée à pH 1,45 avec un colorimètre JEAN et CONSTANT. Nous mesurons la densité optique des solutions à 4275 Å. A ce pH, il se produit une complexation suffisante pour que la variation de densité optique soit mesurable (courbe 10). De plus, l'addition du nitrate de sodium ne précipite pas des mélanges d'ions uranyle et periodate à pH 1,45. Nous obtenons la preuve de la formation de monouranyle periodate à ce pH, c'est pourquoi, nous choisirons ensuite un pH plus élevé 2. C'est le pH maximum qui peut être obtenu à force ionique constante, sans presque aucune précipitation. A ce pH, il y a forcément formation de diuranyle periodate puisque certains points des courbes 9 - 9bis - 10 sont au-dessus de la droite OB.

Il est très important de bien fixer le pH puisque la complexation varie beaucoup avec la concentration en ion H^+ .

- Processus des mesures

Nous mélangeons dans une fiole de volume connu :

$x \text{ cm}^3 \text{ NaIO}_4 \frac{M}{5}$	<i>complétés à 50 cm³ dans une série de mesures, à 25 cm³ dans une seconde série.</i>
$10-x \text{ cm}^3 \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2 \frac{M}{5}$	
$3 \text{ cm}^3 \text{ NaNO}_3 \text{ 2M}$	
$y \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3 \text{ N}$	

z est calculé tel que la force ionique de la solution soit constamment égale à 0,5.

y est ajouté par tâtonnement jusqu'à ce que le mélange ait un pH final de 1,45.

Nous avons globalement : $m\text{IO}_4^- + n\text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons C$

La loi d'action de masse donne à pH constant :

$$\frac{(C)}{(IO_4^-)^m (UO_2^{2+})} = K_c \quad (1)$$

Or, nous savons que les concentrations totales sont :

$$(UO_2^{2+})_T = (UO_2^{2+}) + nC \quad (2)$$

$$(IO_4^-)_T = (IO_4^-) + mC \quad (3)$$

Donc en densité optique :

$$D = D_c(C) + D_u(UO_2^{2+}) \quad (4)$$

avec D_c : densité optique molaire de C et D_u : densité optique molaire de l'ion UO_2^{2+} . L'ion IO_4^- n'absorbe pas à la longueur d'onde utilisée.

Mais nous travaillons en présence d'ion nitrate à une concentration voisine de 0,4, il y a donc formation d'ion $UO_2(NO_3)^+$. Nous avons mesuré la densité optique de l'ion uranyle seul et de l'ion uranyle en présence d'une concentration 0,4 M en nitrate, et nous trouvons des valeurs moyennes 27 et 28. L'ion nitrate augmente donc légèrement la densité optique de l'ion uranyle. Il faut remplacer dans les équations 1 - 2 - 3 (UO_2^{2+}) par $(UO_2^{2+}) + (UO_2NO_3^+) = (UO_2^{2+})_g$.

Mais si dans les conditions des mesures D_u et D_N sont les densités optiques molaires des ions UO_2^{2+} et $UO_2NO_3^+$, et p la proportion de $UO_2NO_3^+$, la densité optique D_{u_g} sera :

$$D_{u_g} = D_u (1-p) + D_N p$$

Comme p est constant (il ne dépend que de la concentration en ion NO_3^- libre, qui est en gros excès dans la solution, et qui ne varie pratiquement pas au cours des réactions) D_{u_g} est constant et peut remplacer D_u dans la réaction 4. La méthode des mélanges reste valable avec $D_{u_g} = 28$ alors que $D_u = 27$.

- Les résultats sont représentés par la courbe 11 pour $\text{pH} = 1,45$. Elle indique la formation de monouranyle periodate.

Pour $\text{pH} = 2$, nous traçons avec le spectrophotomètre BECKMANN, les spectres des diverses solutions entre 4000 Å et 5000 Å. Nous prenons les valeurs à 4275 Å des densités optiques. Les mélanges sont faits uniquement dans des fioles de 50 cm³ car sinon la concentration est trop forte et il y a précipitation, qui se produit quand même pour des proportions trop fortes en periodate dans les fioles de 50 cm³. Nous pouvons seulement constater qu'aucun maximum ne correspond à la formation de diuranyle periodate.

III - DETERMINATION DE LA CONSTANCE DE STABILITE DU MONOURANYLE PERIO- DATE

A - Expériences

Dans toutes les expériences qui suivent, nous maintenons constante, la force ionique, par addition de quantités convenables de nitrate de sodium 2 M. Nous opérons à différents pH de 1,9 à 1,1 afin d'obtenir des mesures où le diuranyle periodate n'intervient pas. Nous supposons dans les calculs que seul le monouranyle periodate se forme. La densité optique D du complexe n'est pas mesurée à nouveau, on garde la valeur 88 trouvée précédemment pour 10 cm³ de solution $\frac{M}{20}$ dans 25 cm³. Δ la densité optique de la même quantité d'ion uranyle en présence d'un excès de nitrate de sodium, et en solution non hydrolysée est 28 pour une force ionique de 0,5.

Nous mélangeons dans une fiole de 25 :

10 cm³ de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \frac{M}{20}$
 x cm³ de $\text{NaIO}_4 \frac{M}{5}$
 y cm³ de HNO_3^N
 z cm³ de NaNO_3 2M
 H_2O

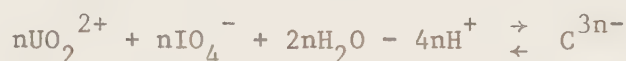
Un calcul simple nous donne la valeur de z par rapport aux quantités d'ions présents pour que la force ionique soit 0,5.

Nous avons $z = 5,625 - 0,1 x - 0,5 y$
 les valeurs de x croissent de 0 à 5 cm³. Les quantités y sont :
 0,25 cm³ - 0,5 cm³ - 1 cm³ - 2,5 cm³. Nous mesurons la densité optique de M à 4275 Å. La valeur du blanc de la solution de periodate seule a été déterminée une fois pour toute, il est pratiquement constant et égal à 6 pour toute concentration. Les valeurs indiquées sont celles tenant compte de ce blanc. Les résultats obtenus vont nous permettre de calculer α la proportion d'ion uranyle complexé, et par là même la constante de stabilité du complexe.

B - Réactions et suite des calculs à effectuer

- La formation du monouranyle periodate s'écrit :

$n\text{UO}_2^{2+} + n\text{IO}_4^- + 2n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2\text{IO}_6)_n^{3n-} + 4n\text{H}^+$ soit en représentant le complexe par C^{3n-}



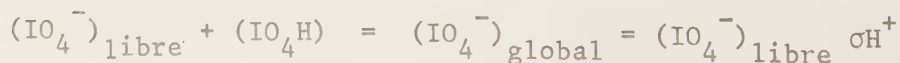
La valeur de n n'étant pas précisée par la méthode des mélanges, ce qui correspond, pour une force ionique donnée à la constante :

$$K = \frac{(\text{C}^{3n-})_{\text{libre}} (\text{H}^+)^{4n}}{(\text{UO}_2^{2+})_{\text{libre}}^n (\text{IO}_4^-)_{\text{libre}}^n} \quad (1)$$

- Comme les espèces sont complexées latéralement, nous ne pouvons atteindre en premier calcul qu'une constante apparente K' .

L'anion IO_4^- est complexé en acide faible HIO_4 avec une constante de stabilité K_I

Nous avons alors :



avec $\sigma H^+ = 1 + K_I(H^+)$. Cette relation est classique, l'ion UO_2^{2+} dans la zone de pH où nous nous trouvons ne peut être hydrolysé. Il est légèrement complexé par les nitrates.

Nous écrivons :

$$(UO_2^{2+})_{\text{global}} = (UO_2^{2+})_{\text{libre}} \beta_N$$

où $\beta_N = 1 + K_N(NO_3^-)$ et où K_N est la constante de stabilité de l'ion $UO_2NO_3^+$.

Nous pouvons chiffrer β_N pour une valeur moyenne de la concentration en nitrate égale à 0,4. Si nous prenons $K_N = 0,21$ - c'est la plus forte des 2 constantes de stabilité donnée par la littérature pour le complexe uranyle nitrate (11) - β_N est voisin de 1, c'est-à-dire que nous pouvons négliger cette complexation par les nitrates dans le calcul de la constante.

L'anion C^{3n-} peut être plus ou moins complexé par les ions H^+ . Nous avons alors :

$$(C^{3n-})_{\text{global}} = (C^{3n-})_{\text{libre}} \rho_{H^+}$$

avec

$$\rho_{H^+} = 1 + \sum_{n=1}^{3n} K_{Hn} (H^+)^n$$

nous pouvons simplement dire que ρ_{H^+} est un coefficient qui varie avec le pH, mais qui est constant à pH constant.

- Nous pouvons calculer la constante apparente K' . En effet en substituant dans K , les concentrations $(UO_2^{2+})_{\text{libre}}$ $(IO_4^-)_{\text{libre}}$ $(C^{3n-})_{\text{libre}}$ par leur valeur en fonction des concentrations globales respectives, la relation (1) devient :

$$K = \frac{(C^{3n-})_g (H^+)^{4n} (\sigma H)^n}{\rho_{H^+} (IO_4^-)_g^n (UO_2^{2+})_L^n} \quad (2)$$

d'où une constante apparente K' valable à pH constant

$$K' = \frac{(C^{3n-})_g}{(IO_4^-)_g^n (UO_2^{2+})_L^n} = K \frac{\rho_{H^+}}{\sigma_{H^+}^n (H^+)^{4n}} = K \Delta_{H^+} \quad (3)$$

C - Résultats obtenus

K' et n peuvent être calculés à partir de degré de complexation α . σ_{H^+} et (H^+) découlent des mesures du pH, ce qui nécessite la connaissance, dans les conditions de nos mesures de la relation entre (H^+) et pH et la connaissance de K_I .

a) Calcul de n et de K'

- Soit $(UO_2^{2+})_i$ la concentration initiale constante en ion uranyle. La concentration initiale en IO_4^- est :

$$(IO_4^-) = 0,4 (UO_2^{2+})_i x = kx$$

A l'équilibre les quantités des ions UO_2^{2+} et IO_4^- complexés, sont égales pour chaque espèce à $\alpha(UO_2^{2+})_i$.

$$\text{Donc } (C^{3n-})_g = \frac{\alpha(UO_2^{2+})_i}{n}$$

$$(UO_2^{2+})_g = (UO_2^{2+})_i (1-\alpha)$$

$$(IO_4^-)_g = 0,4(UO_2^{2+})_i x - \alpha(UO_2^{2+})_i = (UO_2^{2+})_i (0,4x - \alpha)$$

La constante K' est donc égale si on remplace chaque terme par sa valeur dans (3) à :

$$K' = \frac{\frac{\alpha(UO_2^{2+})_i}{n}}{(UO_2^{2+})_i^{2n} (1-\alpha)^n (0,4x - \alpha)^n} \quad (4)$$

D'où :

$$\text{Log } K' = \text{Log } \alpha + (1 - 2n) \text{Log } (UO_2^{2+})_i - \text{Log } n - n \log (1 - \alpha) - n \log (0,4 x - \alpha)$$

En faisant passer tous les termes constants dans le premier membre et en divisant par n , nous écrivons :

$$\frac{1}{n} \text{Log } K' - \frac{1}{n} \left[(1 - 2n) \text{Log } (\text{UO}_2^{2+})_i - \text{Log } n \right] = \frac{1}{n} \text{Log } \alpha - \text{Log } (1 - \alpha) - \text{Log } (0,4x - \alpha)$$

nous écrivons :

$$D = - \frac{1}{n} \text{Log } K' + \frac{1}{n} \left[(1 - 2n) \text{Log } (\text{UO}_2^{2+})_i - \text{Log } n \right]$$

$$\text{et } A = \text{Log } (1 - \alpha) + \text{Log } (0,4 x - \alpha)$$

$$\text{nous avons donc : } D + \frac{1}{n} \text{Log } \alpha = A \quad (5)$$

D étant constant à pH constant. Nous connaissons α pour chaque mesure, x et $(\text{UO}_2^{2+})_i$ sont connus. La pente de la courbe représentative de A en fonction de Log α , pour un pH donné, a pour valeur $\frac{1}{n}$ lorsque $A = 0$, la valeur de D permet de connaître K' .

- La densité optique des diverses solutions est représentée par d. $D_m = 88$ représente la densité optique de l'ion uranyle totalement complexé.

$\Delta = 28$ est la densité optique de la même quantité d'ion uranyle, en présence de l'excès de nitrate.

Nous pouvons calculer α , proportion d'uranyle complexé, pour chaque valeur de d :

$$\text{c'est } \alpha = \frac{d - \Delta}{D_m - \Delta} = \frac{d - 28}{60}$$

Les résultats donnant les valeurs de α , A et Log K' pour différentes valeurs de x sont rassemblés dans le tableau XI.

- Nous traçons les courbes représentant A en fonction de Log α (Courbes 12).

Les valeurs du pH varient de 1,10 à 1,65. Pour des pH plus élevés, les résultats sont moins cohérents, il y a sûrement formation de diuranyle periodate.

L'alignement des points représentant A en fonction de Log α

x	d	d-28	α	Log α	$1-\alpha$	Log $1-\alpha$	$0,4x = k$	$k-\alpha$	Log $(k-\alpha)$	A	K	Log K	pH
2,5	60	32	0,533	-0,273	0,467	-0,330	1	0,467	-0,330	-0,660	122	2,09	1,65
3	63,75	35,75	0,595	-0,226	0,405	-0,393	1,2	0,605	-0,218	-0,611	121	2,08	1,65
4	69	41	0,683	-0,166	0,317	-0,499	1,6	0,917	-0,038	-0,537	117	2,07	1,65
4	69,5	41,5	0,692	-0,160	0,308	-0,512	1,6	0,908	-0,042	-0,554	124	2,09	1,65
5	73	45	0,750	-0,125	0,250	-0,602	2	1,250	+0,097	-0,505	120	2,08	1,65
2,5	58,5	30,5	0,508	-0,294	0,492	-0,308	1	0,492	-0,308	-0,616	107	2,03	1,60
3	61	33	0,550	-0,260	0,450	-0,347	1,2	0,650	-0,187	-0,534	94	1,97	1,60
5	71	43	0,716	-0,145	0,284	-0,547	2	1,284	+0,107	-0,440	98	1,99	1,60
1	37	9	0,150	-0,823	0,850	-0,071	0,4	0,250	-0,602	-0,673	35	1,54	1,50
1,75	45	17	0,283	-0,548	0,717	-0,145	0,7	0,417	-0,380	-0,525	47	1,67	1,50
2	46	18	0,300	-0,523	0,700	-0,155	0,8	0,500	-0,301	-0,456	43	1,63	1,50
2,5	50	22	0,367	-0,435	0,633	-0,199	1	0,633	-0,199	-0,398	46	1,66	1,50
3	54	26	0,433	-0,364	0,567	-0,246	1,2	0,767	-0,115	-0,361	50	1,70	1,50
4	57,5	29,5	0,492	-0,308	0,508	-0,294	1,6	1,108	+0,045	-0,249	44	1,64	1,50
5	63,5	35,5	0,592	-0,228	0,408	-0,389	2	1,408	+0,149	-0,240	52	1,71	1,50
0,75	34	6	0,100	-1	0,900	-0,046	0,3	0,200	-0,700	-0,746	28	1,45	1,45
1,25	38,75	10,75	0,180	-0,745	0,820	-0,086	0,5	0,320	-0,495	-0,581	34	1,54	1,45
1,25	39,5	11,5	0,192	-0,716	0,808	-0,093	0,5	0,308	-0,512	-0,605	39	1,59	1,45
1,75	43	15	0,250	-0,602	0,750	-0,124	0,7	0,450	-0,346	-0,470	37	1,57	1,45
2	44	16	0,268	-0,572	0,732	-0,136	0,8	0,532	-0,275	-0,411	35	1,54	1,45
2,5	49	21	0,350	-0,456	0,650	-0,187	1	0,650	-0,187	-0,374	41,5	1,62	1,45
3	52	24	0,40	-0,398	0,600	-0,220	1,2	0,800	-0,096	-0,316	41,5	1,62	1,45
1	32	4	0,066	-1,177	0,933	-0,03	0,4	0,335	-0,477	-0,507	11	1,03	1,10
1,25	32,5	4,5	0,075	-1,126	0,925	-0,033	0,5	0,425	-0,37	-0,403	10	0,98	1,10
1,75	34	6	0,100	-1	0,900	-0,046	0,7	0,6	-0,22	-0,266	9	0,97	1,10
2	35,75	7,75	0,129	-0,89	0,871	-0,060	0,8	0,671	-0,172	-0,232	11	1,04	1,10
2,5	37	9	0,150	-0,824	0,850	-0,07	1	0,850	-0,07	-0,140	10	1,02	1,10
2,5	39	11	0,183	-0,737	0,817	-0,09	1	0,817	-0,09	-0,180	11	1,04	1,10
3	40	12	0,200	-0,699	0,800	-0,097	1,2	1	0	-0,097	12,5	1,10	1,10
4	45	17	0,283	-0,548	0,717	-0,144	1,6	1,317	+0,12	-0,024	15	1,18	1,10
5	47,75	19,75	0,330	-0,48	0,67	-0,174	2	1,67	+0,22	0,046	15	1,17	1,10

est relativement bon, l'allure générale moyenne est une droite de pente 1. Nous pouvons donc conclure à la formation d'un monomère puisque $n = 1$.

- La relation (5) entre A et D devient alors :

$$D + \text{Log } \alpha = A$$

$$\text{avec } D = - \log K' - \text{Log } (\text{UO}_2^{2+})_i$$

$$A = \text{Log } (1-\alpha) + \log (0,4x-\alpha)$$

Puisque $(\text{UO}_2^{2+})_i = 0,02$, nous avons, dans la relation (4) en remplaçant (UO_2^{2+}) et n par leur valeur :

$$K' = \frac{\alpha}{0,02 (1-\alpha) (0,4x-\alpha)} \quad (6)$$

K' a été calculé à partir de cette formule. Les valeurs trouvées sont reportées sur le tableau VII.

L'ordre de grandeur de K' est maintenu à pH constant. Pour connaître la précision que nous pouvons attendre de cette méthode, nous avons fait un calcul d'erreur.

b) Calcul d'erreur

$\alpha = \frac{d - \Delta}{60}$. L'erreur sur α est due à l'erreur sur d . En effet, Δ et 60 sont des valeurs moyennes qui en principe sont données sans incertitude.

$$\text{Nous pouvons écrire } \frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{d(d)}{d-\Delta}$$

- L'erreur de lecture pour d est une graduation au maximum soit pour un α moyen de 0,5

$$d - \Delta = 30 \text{ (expérimentalement)}$$

$$\text{et } \frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{1}{30} = 0,033$$

La constante K' est liée à α selon (6)

$k = 0,4x$ est supposé être précis, mais il varie :

nous écrivons : $\frac{dK'}{K'} = \frac{d\alpha}{\alpha} + \frac{d(1-\alpha)}{(1-\alpha)} + \frac{d(k-\alpha)}{k-\alpha}$

$$\text{Pour } \alpha = 0,5$$

$$1-\alpha = 0,5$$

$$k-\alpha = 0,5$$

$$\text{Si nous prenons } x = 2,5 \quad \frac{dK'}{K'} = 0,1$$

Ceci est l'erreur du uniquement à la lecture de d.

Mais K' varie beaucoup avec le pH, et la précision sur la mesure du pH est au mieux de 0,02 unité.

Si nous prenons $\sigma_{H^+} = K_3(H^+)^3$ - relation qui sera démontrée dans le paragraphe suivant, nous aboutissons à partir de la relation (3) à :

$$\frac{dK'}{K'} = \frac{d(H^+)}{(H^+)} + \frac{d\sigma_{H^+}}{\sigma_{H^+}}$$

$$\text{pour } 1,1 < p_H < 1,6 \quad \frac{d(H^+)}{(H^+)} \sim 0,045$$

$$\text{et } \frac{d\sigma_{H^+}}{\sigma_{H^+}} \sim 0,02$$

$$\text{soit, } \frac{dK'}{K'} = 0,065$$

Si nous récapitulons, nous pouvons écrire :

$$\frac{dK'}{K'} = \frac{dK'}{K'} d\hat{u} \text{ à } \alpha + \frac{dK'}{K'} d\hat{u} \text{ au pH}$$

$$\begin{aligned} \text{Pour } \alpha = 0,5 \quad \frac{dK'}{K'} &= 1 + 0,065 = 1,65 \\ \text{et } x = 2,5 \end{aligned}$$

Soit une erreur relative sur K' de 16% ; pour α plus petit l'erreur peut être de 25%.

Nous pouvons donc dire que, compte tenu de la précisions

qui est inhérente à ce type de mesure, la constance de K' à un pH donné est bien vérifiée.

c) Remarques

A partir des droites de la courbe 12, nous pouvons calculer K' . Comme n est égal à 1 lorsque A s'annule, la valeur α_0 de α est telle que :

$$\log \alpha_0 = \log K' + \log 0,02$$

Voici les valeurs (donc moyennes) obtenues pour les différents pH (Tableau XII)

P_H	$\text{Log } \alpha_0$	$\text{Log } K'$
1,65	0,37	2,07
1,60	0,27	1,97
1,50	- 0,04	1,66
1,45	- 0,10	1,60
1,10	- 0,61	1,09

TABLEAU XII

C'est à partir de ces valeurs trouvées pour $\log K'$ que nous calculerons ρ_{H^+} .

d) Variation de $\log \rho_{H^+}$ avec le pH

$$\text{A un pH donné } \rho_{H^+} = \frac{K'}{K} (H^+)^4 \sigma_{H^+}.$$

$$\text{Donc } \log \rho_{H^+} = \log K' + 4 \log (H^+) + \log \sigma_{H^+} - \log K$$

nous ne connaissons pas $\log K$, mais nous pouvons obtenir les variations de $\log \rho_{H^+}$ avec le pH.

- Calcul de (H^+) et de σ_{H^+}

A force ionique constante et dans un domaine assez étroit de pH (*une unité*), le potentiel de jonction et le coefficient d'activité des ions H^+ introduisent, un décalage constant entre $\log (H^+)$ et le pH indiqué

$$\log (H^+) = -pH + \Delta$$

Δ est obtenu en réalisant des mesures avec des concentrations données en HNO_3 supposé totalement ionisé. On trouve $\Delta = 0,04$.

- Nous mesurons le pH d'une solution d'acide nitrique, ayant même concentration, que celle que nous utilisons, c'est p_{H_1} , puis celui de cette même solution à laquelle nous ajoutons des quantités connues de periodate $NaIO_4$, c'est p_{H_2} . La force ionique est de 0,5.

La différence entre p_{H_1} et p_{H_2} permet de calculer σ_{H^+} pour HIO_4 .

La réaction est : $IO_4^- + H^+ \rightarrow HIO_4$

la concentration initiale en ion H^+ est $(H^+)_1$ et la concentration finale est $(H^+)_2$

$$\text{nous avons } k_{HIO_4} = \frac{(IO_4^-) (H^+)_2}{(IO_4H)}$$

la concentration en ion IO_4^- initiale est $(IO_4^-)_i$

Il reste donc une concentration en ion IO_4^-

$$(IO_4^-)_{\text{restant}} = (IO_4^-)_{\text{initial}} - (H^+)_1 - (H^+)_2$$

Or : $(IO_4^-)_i = \frac{0,8x}{100}$ dans les expériences que nous avons faites.

$$D'où k_{HIO_4} = \frac{(IO_4^-)_i - [(H^+)_1 - (H^+)_2] (H^+)_2}{(H^+)_1 - (H^+)_2}$$

$(H^+)_1$ et $(H^+)_2$ sont liés au pH par la relation

$$(H^+) = 10^{-p_H + 0,04}$$

Tous les termes étant connus, nous pouvons calculer k_{HIO_4}

- Nous mélangeons dans une fiole jaugée de 25 cm³ :

y' cm³ de HNO₃ $\frac{N}{5}$

x cm³ de NaIO $\frac{N}{5}$

z cm³ de NaNO₃ 2M

H₂O

z est calculé telle que la force ionique soit 0,5. Nous mesurons le pH des solutions, les résultats sont rassemblés dans le tableau XIII.

La valeur moyenne de $p_{IO_4H}^k$ est bien 1,6 constante donnée dans la littérature (39).

$$D'où \sigma_H^+ = 1 + 10^{-p_H + 1,64}$$

en tenant compte de la valeur 0,04 de Δ

- Calcul de $\log \rho_H^+ + \log K$

La valeur de σ_H^+ étant connue, il est facile de calculer la somme

$\log \rho_H^+ + \log K$ à chaque p_H .

Sa valeur est donnée à partir de la relation (3), c'est :

$$\log \rho_H^+ + \log K = \log K' - \log \sigma_H^+ - \log (H^+)^4$$

Les résultats rassemblés dans le tableau XIV sont obtenus à partir des valeurs moyennes trouvées page 53 pour $\log K'$.

P_H	x	$(IO_4^-)_i$	$(H^+)_1$	$(H^+)_2$	$(H^+)_1 - (H^+)_2$	$\frac{(IO_4^-)_i}{[(H^+)_1 - (H^+)_2]}$	k_{HIO_4}	$P_{k^{IO_4H}}$
1,44	0	0	0,0398	-	-	-	-	-
1,55	2	0,016	0,0398	0,0309	0,0089	0,0071	$2,46 \cdot 10^{-2}$	1,61
1,71	5	0,04	0,0398	0,0214	0,0184	0,0216	$2,51 \cdot 10^{-2}$	1,60
1,92	10	0,08	0,0398	0,0132	0,0266	0,0534	$2,65 \cdot 10^{-2}$	1,56

TABLEAU XIII

p_H	$\text{Log } (H^+) = -p_H + 0,04$	$4 \log (H^+)$	$\text{Log } \sigma_{H^+}$	$\log K'$	$\text{Log } \rho_{H^+} + \log K$
1,65	- 1,61	- 6,44	0,296	2,07	- 4,08
1,60	- 1,56	- 6,24	0,320	1,97	- 3,95
1,50	- 1,46	- 5,84	0,380	1,66	- 3,80
1,45	- 1,41	- 5,64	0,390	1,60	- 3,65
1,10	- 1,06	- 4,24	0,650	1,09	- 2,50

TABLEAU XIV

Nous représentons la somme $\log \rho_{H^+} + \log K$ en fonction du logarithme de la concentration en ion H^+ sur la courbe 13.

Les points représentant $\log \rho_{H^+} + \log K_c$ en fonction de $\log (H^+)$ ne sont pas exactement alignés.

Cependant, si nous prenons l'écart entre la valeur obtenue pour p_H 1,10 et celle obtenue pour les autres p_H , nous avons pour valeurs de

$$\frac{\Delta \text{Log } \rho_{H^+}}{\Delta p_H}$$

les valeurs données dans le tableau suivant. (Tableau XV)

TABLEAU XV

p_H	Δp_H	$\Delta \log \rho_{H^+}$	$\frac{\Delta \log \rho_{H^+}}{\Delta p_H}$
1,10	-	-	-
1,45	0,35	- 1,15	- 3,2
1,50	0,40	- 1,30	- 3,2
1,60	0,50	- 1,45	- 3
1,65	0,55	- 1,58	- 3

Les trois autres points alignés sont caractéristiques de pH beaucoup plus voisins. Ils aboutissent à :

$$\frac{\Delta \text{Log } \rho_{\text{H}^+}}{\Delta \text{p}_\text{H}} = - 2$$

Le chiffre 3 paraît plus vraisemblable car il correspond à une erreur relative plus faible sur la mesure de Δp_H (erreur due essentiellement à la mesure du p_H).

- Nous savons que $\rho_{\text{H}^+} = 1 + K_1(\text{H}^+) + K_2(\text{H}^+)^2 + K_3(\text{H}^+)^3$
Comme $\frac{\Delta \text{Log } \rho_{\text{H}^+}}{\Delta \text{p}_\text{H}} = - 3$, nous écrivons que $\Delta \text{Log } \rho_{\text{H}^+} = - 3 \Delta \text{p}_\text{H}$. D'où en intégrant $\rho_{\text{H}^+} = K_3(\text{H}^+)^3$

c'est-à-dire que le complexe monouranyle periodate est, dans la zone de pH où nous nous trouvons sous sa forme acide non ionisé $\text{H}_3\text{UO}_2\text{IO}_6$

IV - CALCUL DE LA CONSTANCE APPARENTE DE STABILITE DU COMPLEXE MONO-URANYLE PERIODATE, A PARTIR DES RESULTATS DE LA METHODE DES MELANGES

A - Rappel

Nous faisons le calcul à partir des résultats trouvés à pH 1,45. Nous comparons ensuite avec la valeur K' obtenue précédemment à ce même pH.

La méthode des mélanges consistait à mesurer la densité optique à 4275 Å de

$$\begin{aligned} & x \text{ cm}^3 \text{ de } \text{NaIO}_4 \quad \frac{\text{M}}{5} \\ & 10 - x \text{ cm}^3 \text{ de } \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \quad \frac{\text{M}}{5} \\ & z \text{ cm}^3 \text{ de } \text{NaNO}_3 \quad 2\text{M} \\ & y \text{ cm}^3 \text{ de } \text{HNO}_3 \quad \text{N} \end{aligned}$$

Le mélange a un volume final de 50 cm³.

Le maximum obtenu prouve la formation de monouranyle périodate.

La constante globale est encore :

$$K' = \frac{(C^{3-})}{(UO_2^{2+})_g (IO_4^-)_g}$$

B - Calcul

Soit a, la concentration globale en solution des ions uranyle et périodate. a est constant. La proportion initiale d'ion UO_2^{2+} est δ et il y a $1 - \delta$ ion IO_4^- .

Il se forme une proportion α d'ion complexe.

Après la réaction, il y a dans la solution des concentrations :

$a\alpha$ en ion complexe

$a(\delta - \alpha)$ en ion UO_2^{2+}

$a(1 - \delta - \alpha)$ en ion IO_4^-

$$\text{d'où } K' = \frac{\alpha}{a(\delta - \alpha)(1 - \delta - \alpha)}$$

Or, α peut être déduit de la mesure de la densité optique :

$$\text{on a } d = D_m \times \alpha + \Delta(\delta - \alpha)$$

$$\text{d'où } \alpha = \frac{d - \delta\Delta}{D_m - \Delta}$$

D_m représente la densité optique de 10 cm³ de complexe $\frac{M}{5}$ dans 50 cm³, c'est 88 x 2, soit 176.

88 étant la densité optique de 10 cm³ de complexe $\frac{M}{20}$ dans 25 cm³.

Δ est la densité optique de 10 cm³ d'ion UO_2^{2+} $\frac{M}{5}$ dans 50 cm³ en présence d'un excès de nitrate de sodium, c'est 28 x 2 = 56. 28 étant la densité optique de 10 cm³ d'ion UO_2^{2+} $\frac{M}{20}$ dans 25 cm³.

Les valeurs de D_m et de Δ sont exactes si les ions suivent la loi de LAMBERT-BEER, même à ces concentrations.

Nous calculons α à partir de la densité optique d trouvée pour chaque mélange (tableau XVI)

x en cm ³ de NaIO ₄	δ	$d - 6$ est le Blanc	$\delta\Delta$	$D - \Delta$	$d - \delta\Delta$	α	$\delta - \alpha$	$1 - \delta - \alpha$	K'_c
1	0,9	53,5	50,4	120	3,1	0,025	0,874	0,074	10
2	0,8	55	44,8	120	10,2	0,085	0,715	0,102	29
2,5	0,75	55	42,0	120	13,0	0,108	0,642	0,142	29,5
3	0,70	54,5	39,20	120	15,3	0,127	0,573	0,173	32
4	0,60	53	33,6	120	19,4	0,161	0,439	0,239	38
5	0,50	46,5	28	120	18,5	0,154	0,346	0,346	32,5
8	0,20	22	11,0	120	11	0,091	0,109	0,709	29,4

TABLEAU XVI

a est égal partout à $4 \cdot 10^{-2}$ mole.

Ces résultats correspondent à K' trouvé précédemment pour pH 1,45. Elle oscillait entre 28 et 41,5. Seul le premier résultat est vraiment aberrant. α est très petit et l'erreur relative due au pH très importante.

CONCLUSION

La formation du complexe $H_3UO_2IO_6$ est indubitable dans la

zone de pH voisine de 1,6. Sa constante apparente de stabilité croît beaucoup avec le pH. A 18°C température à laquelle ont été faites les mesures, $\log K'$ varie de 1,09 pour un pH de 1,10 à 2,07 pour un pH de 1,65. Cette constante est de l'ordre de grandeur de celle du complexe uranyle sulfate UO_2SO_4 (17) (37). Elle est légèrement inférieure à celle du complexe $UO_2CH_3COO^+$ dont le logarithme est de 2,70 à 25°C (25).

ETUDE DES DIVERS PRECIPITES OBTENUS

A pH INFERIEUR A 5

Certaines solutions contenant du periodate de sodium et du nitrate d'uranyle précipitent. Pour déterminer l'évolution de la composition des précipités en fonction des proportions d'ions uranyle et periodate dans le mélange, nous avons réalisé des solutions de compositions différentes en faisant également varier le pH.

I - EXPERIENCES ET RESULTATS

A - Expériences

Nous mélangeons dans un erlen :

$$\begin{array}{l} \text{A} \quad 80 \text{ cm}^3 \text{ de } \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \frac{\text{M}}{20} \\ \quad \quad x \text{ cm}^3 \text{ de } \text{NaIO}_4 \frac{\text{M}}{5} \end{array}$$

Le pH de A est ajusté avec de l'acide nitrique 2 N ou de la soude à 10g/L. Il est de 0,5 ; 1 ; 2,5 ; 5. Puis, nous diluons jusqu'à 200 cm³ avec de l'eau. Les valeurs de x sont 10 cm³ ; 20 cm³ ; 40 cm³ ; 80 cm³ pour chaque valeur de pH.

Nous agitons pendant quinze jours environ et des échantillons sont prélevés au cours du temps. Leur analyse donne des indications sur la composition de l'éventuel précipité. Les séparations filtrat précipité sont faites par centrifugation car il y a peu de précipité. Ce dernier n'est lavé que superficiellement. Pour pH 0,5

et 1, les solutions restent limpides même lorsqu'elles contiennent 4 ions periodate pour un ion uranyle. La solution de nitrate d'urany-
le seule placée dans les mêmes conditions de pH, ne précipite qu'à
partir de pH 5, et seulement au bout de quelques jours.

Pour $\text{pH} > 2,5$, la précipitation est immédiate lorsque

$$\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} \geq 1$$

$$\text{Si } \frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} < 1, \text{ la précipitation est progressive pour}$$

$\text{pH} = 2,5$, immédiate pour $\text{pH} = 4$ et 5.

Dans certains mélanges, nous prélevons 2 échantillons de
précipité au bout de temps variable. Les quantités d'ions periodate,
uranyle et sodium sont déterminés par les méthodes indiqués précédem-
ment.

B - Résultats

Ils sont rassemblés dans le tableau XVII. Nous voyons que
la composition des précipités n'évolue pas au cours du temps, elle
est uniquement liée aux proportions d'ions uranyle et periodate qui
se trouvent dans la solution initiale. Tous les précipités se forment
avec libération d'ion H^+ .

Les essais à $\text{pH} = 2,5$ sont les plus probants.

a) la précipitation n'a pas été complète. Avec une
précipitation complète on obtient nécessairement pour le précipité
une composition identique à celle du mélange initial.

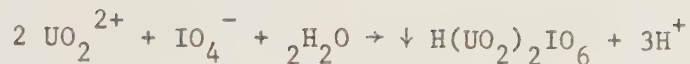
b) des précipitations identiques sont obtenues pour
des compositions initiales différentes. C'est pour des proportions
initiales

$$\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} = 0,25 \text{ et } 0,5$$

un diuranyle periodate formé suivant :

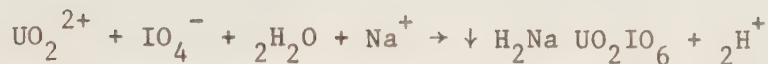
x	Solu- tion $\frac{(I^{7+})}{(UO_2^{2+})}$	pH initial	pH final	$\frac{(I^{7+})}{(UO_2^{2+})}$ dans le préci- pité	$\frac{(Na^+)}{(I^{7+})}$	$\frac{(Na^+)}{(UO_2^{2+})}$	I^{7+} dans filtrat	UO_2^{2+} dans filtrat	$\frac{(I^{7+})}{(UO_2^{2+})}$ dans filtrat	
0	0	2,5	2,6							
5 cm ³	0,25	2,5	2,05	0,51	0	0	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	Précipité jaune cris- tallin apparaît lente- ment - Filtré au bout de 10 jours
10 cm ³	0,50	2,5	2,20	0,51	0,19	0,10	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,48	Précipité jaune appa- raît lentement - Filtré au bout de 15 jours
12 cm ³	0,60	2,5	2	0,62	0,31	0,19	$0,75 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,59	Précipité jaune cris- tallin apparaît lente- ment - Filtré au bout de 10 jours
20 cm ³	1	2,5	2	1,01	0,94	0,95	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,05	Précipité immédiat jau- ne vert, de plus en plus vert - Filtré au bout de 10 jours
40 cm ³	2	2,5	2,05 1,85	0,89 0,96	- 0,98	- 0,94	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	10	Précipité immédiat jau- ne, de plus en plus vert - 1 3 jours 2 10 jours
80 cm ³	4	2,5	2,4	1,04	1,04	0,90	10^{-2}	0		Précipité immédiat de- venant de + en + vert Filtré au bout de 10 jours
0	0	4	4							
5 cm ³	0,25	4	3,6	0,33	0,37	0,31	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	Précipité immédiat jau- ne crème - Filtré au bout de 10 jours
10 cm ³	0,5	4	3,4 3,8	0,52 0,51		0,45 0,23	$3 \cdot 10^{-5}$	0		Précipité immédiat jau- ne crème - Filtré à 2 jours 10 jours
20 cm ³	1	4	2,6	1,04	1,02	1,07	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0		Précipité immédiat jau- ne qui devient vert - Filtré au bout de 10 jours
40 cm ³	2	4	3 2,90	0,98 0,98		0,99 0,98	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0		Précipité immédiat jau- ne de + en + vert - Filtré à 2 jours 10 jours
80 cm ³	4	4	3,55	1,2	1,1	1,3	$8,4 \cdot 10^{-3}$	0		Précipité immédiat jau- ne de + en + vert. Fil- tré à 10 jours
0	0	5	4,5							
10 cm ³	0,5	5	3,4	0,50	0,80	0,40	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0		Précipité immédiat jau- ne. Filtré à 10 jours
20 cm ³	1	5	3,55	1,04	1,03	1,09	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0		Précipité immédiat jau- ne de + en + vert. Fil- tré à 10 jours
40 cm ³	2	5	3,8	1,06			$3,5 \cdot 10^{-3}$	0		Précipité jaune vert De + en + vert. Filtré à 10 jours
80 cm ³	4	5,0	5,2	1,25			$1,08 \cdot 10^{-2}$	0		Précipité immédiat jau- ne vert. De + en + vert. Filtré à 10 jours

TABLEAU XVII



Pour des proportions initiales telles que $\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} = 1 -$

2 - 4 il se forme un monouranyle periodate de sodium suivant :



Nous retrouvons, mais avec précipitation pratiquement totale, le diuranyle periodate à pH = 4 et pH = 5, pour une proportion initiale

telle que : $\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} = 0,5$. Il précipite partiellement sous forme de

sel de sodium.

A pH = 4 et pH = 5, le monouranyle periodate se retrouve même pour un rapport initial :

$$\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} = 2$$

Des essais à pH = 4 et pH = 5 suggèrent, dans cette étude d'orientation, l'existence possible de produits plus pauvres ou plus riches en ion periodate que nous n'avons pas retrouvés plus loin dans une étude plus précise.

La littérature est très brève en ce qui concerne les periodates d'uranyle, le seul sel mentionné est cristallisé, et correspond à un rapport :

$$\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} = 1$$

soit $(\text{UO}_2)_2\text{I}_2\text{O}_9$ pour MONTIGNIE (40), et $(\text{KIO}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pour BURRIEL et GOYANNES (41), il n'y a pas mention d'existence de complexes en solution, ni de la formation de diuranyle periodate solide.

Nous concluons, à la précipitation de monouranyle periodate de sodium et de diuranyle periodate dont nous déterminerons la com-

position de façon plus précise.

II - ACTION QU'UN EXCES D'ION SODIUM SUR LES SOLUTIONS LIMPIDES A pH < 2,5

Au cours de notre travail, en maintenant constante la force ionique des solutions, par addition de nitrate de sodium 2 M, nous avons constaté qu'à pH 2 des mélanges limpides d'ions uranyle et periodate précipitent.

Nous mélangeons

50 cm³ de UO₂(NO₃)₂ $\frac{M}{20}$

25 cm³ de NaNO₃ 2M

x cm³ de NaIO₄ $\frac{M}{10}$

le pH initial est de 2,1 ; x est tel que $\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})}$ passe de 0,4 à une

valeur supérieure à 1. Il y a formation immédiate d'un précipité qui est dans tous les cas du monouranyle periodate de sodium.

Comparativement à pH = 2, nous avons réalisé des préparations sans excès d'ion Na⁺.

Les mélanges :

50 cm³ de UO₂(NO₃)₂ $\frac{M}{20}$

25 cm³ de H₂O

x cm³ de NaIO₄ $\frac{M}{10}$

- x ayant la même valeur que précédemment - laissent précipiter à la longue, des diuranyle periodates lorsque :

$\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})}$ initial est inférieur à 0,5 et des monouranyle periodates lorsque $\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})}$ initial est supérieur ou égal à 1.

En conclusion, l'addition d'ion Na^+ provoque une précipitation par effet homoionique et déplace l'équilibre entre diuranyle et monouranyle periodate en faveur de ce dernier

III - DETERMINATION DE LA COMPOSITION PLUS PRECISE DES PRECIPITES FORMES

A - Expériences

Les précédents essais d'orientation ont été alternés avec des essais plus précis, dont les résultats sont rassemblés dans le tableau XVIII. Nous y indiquons les quantités initiales de réactif mises en présence, toujours sous forme de solution. Nous avons dû ajouter de la soude à certains mélanges afin d'élever leur pH au-dessus de 2 (*les mélanges trop acides ne précipitant pas*).

Les résultats d'analyse sont donnés en ion gramme par gramme de produit. (Tableau XVIII)

Nous avons vérifié dans quelques cas que les précipités ne contenaient pas d'ions nitrate

B - Conclusion

Il précipite deux produits bien distincts, l'un contenant :

$1,10 \cdot 10^{-3}$ ion I^{7+} sous forme IO_6^{5-}

$2,20 \cdot 10^{-3}$ ion U^{6+} sous forme UO_2^{2+}

par gramme avec des traces de sodium.

l'autre contenant :

$1,58 \cdot 10^{-3}$ ion I^{7+} sous forme IO_6^{5-}

$1,58 \cdot 10^{-3}$ ion U^{6+} sous forme UO_2^{2+}

$1,58 \cdot 10^{-3}$ ion Na^+

par gramme.

Les produits contiennent des molécules d'eau partant au dessiccateur à acide sulfurique.

UO_2^{2+} initial	I^{7+} initial	$\frac{(I^{7+})}{(U^{6+})}$	NaOH	$NaNO_3$	$I^{7+} : lg$ Précipité	$U^{6+} : 1 g$ Précipité	Na^+ lg Précipité	$\frac{(I^{7+})}{(U^{6+})}$	$\frac{(Na^+)}{(I^{7+})}$	Dessica- teur
10^{-2}	$0,35 \cdot 10^{-2}$	0,35	0	non	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$6,35 \cdot 10^{-5}$	0,502	0,06	non
$0,85 \cdot 10^{-2}$	$0,29 \cdot 10^{-2}$	0,34	10^{-2}	non	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$2,23 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,507	0,03	non
$2 \cdot 10^{-2}$	$0,69 \cdot 10^{-2}$	0,34	$2,5 \cdot 10^{-2}$	non	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,54	0,02	non
$5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,31	$3 \cdot 10^{-2}$	non	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	0,50	0,06	non
$1,25 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,4	pH 2,2	non	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$0,016 \cdot 10^{-5}$	0,49	0,01	non
10^{-2}	$0,4 \cdot 10^{-2}$	0,4	0	non	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,50	0,01	non
$5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,32	$2 \cdot 10^{-2}$	non	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$2,40 \cdot 10^{-3}$		0,5		oui
$2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1,25	$2 \cdot 10^{-2}$	non	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	1,05	1	oui
10^{-2}	$0,4 \cdot 10^{-2}$	0,4	non	0,28	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,95	non
10^{-2}	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,4	non	non	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	1	1,02	non
10^{-2}	$1 \cdot 10^{-2}$	1	non	non	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	0,95	1	non

Les résultats de l'analyse permettent de donner une formule aux corps trouvés. Cependant, il faut s'assurer auparavant qu'ils ne contiennent pas de nitrate.

C - Dosage des ions nitrate

Nous utilisons la méthode de DEVARDA (42). On réduit à l'état d'ammoniaque par l'alliage de DEVARDA, en milieu alcalin, les nitrates. On distille NH_3 qui est recueilli dans un volume d'acide titré. On titre en retour l'excès d'acide par de la potasse titrée en présence de rouge de méthyle.

Dissoudre 250 mg de produit 1/1 puis 2/1 dans l'acide H_2SO_4 . Ajouter KI et réduire l'iode formée par de l'hyposulfite, ajouter alors 25 cm^3 de soude N puis 0,25 g d'alliage de DEVARDA.

Attendre 30 mn à froid, et distiller $\frac{3}{4}$ du liquide. On recueille la partie condensée dans 10 cm^3 d'acide sulfurique $\frac{N}{5}$ additionnée de quelques gouttes de rouge de méthyle. Il n'y a pas variation d'acidité du fait de la distillation. Il n'y a donc pas de nitrate dans aucun des 2 précipités.

D - Détermination de la formule de 2 corps précipités

- Avant dessiccation

Le periodate est sous forme de l'ion IO_6^{5-} et l'uranyle sous forme d'ion UO_2^{2+} .

. le monouranyle periodate contient par g de produit

$1,58 \cdot 10^{-3}$ ion IO_6^{5-}

$1,58 \cdot 10^{-3}$ ion UO_2^{2+}

$1,58 \cdot 10^{-3}$ ion Na^+

$3,16 \cdot 10^{-3}$ ion H^+ .

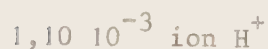
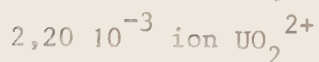
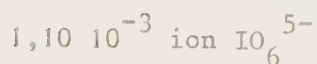
La quantité d'ion H^+ est déterminée par déduction : l'équi-

libre des charges du monouranyle periodate doit être réalisé.

Par différence, nous concluons que 1g du corps contient $182 \cdot 10^{-3}$ g d'eau. Soit une formule globale :



. Pour 1g de diuranyle periodate, nous avons :



soit $840,4 \cdot 10^{-3}$ g

c'est-à-dire $159,6 \cdot 10^{-3}$ g d'eau donc $8\text{H}_2\text{O}$ par periodate.

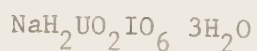
La formule di diuranyle periodate est donc :



Après passage au dessiccateur à H_2SO_4 et séchage à l'étuve
ve

On sèche convenablement les produits à l'étuve à 95°C jusqu'à poids constant.

Il y a 12,3 % de perte en poids pour le monouranyle periodate, soit $4\text{H}_2\text{O}$ par mole de produit. Il reste donc $3\text{H}_2\text{O}$, la formule est alors :



Le diuranyle periodate perd 6,3 % de son poids, soit $3\text{H}_2\text{O}$ par mole de produit, sa formule est donc :



Ce résultat est confirmé, en gros par les analyses des deux précipités qui ont été séchés au dessiccateur à H_2SO_4 : ils contiennent 2,3 H_2O par mole pour $\text{NaH}_2\text{UO}_2\text{IO}_6$ et environ 5 H_2O par mole pour $\text{H}(\text{UO}_2)_2\text{IO}_6$.

Remarque : nous avons fait une analyse thermogravimétrique sur une masse m_o du produit. Celle-ci nous confirme la perte de poids $\frac{\Delta m}{m_o} = 6 \%$ du diuranyle periodate par chauffage jusqu'à 150°C .

Le monouranyle periodate perd 12 à 13 % de son poids : si, on le chauffe jusqu'à 100°C , ceci correspond à ce que nous avons constaté par chauffage à l'étuve à 90°C .

Mais il peut perdre jusqu'à 20 % de son poids si on le chauffe jusqu'à 250°C , il y a sûrement un début de décomposition du produit.

IV - ESSAI DE PRECIPITATION DU MELANGE URANYLE + PERIODATE EN SOLUTION PAR D'AUTRES SELS QUE CEUX DE SODIUM ET DE POTASSIUM

Dans nos mélanges, un excès de sel de sodium précipite toujours du monouranyle periodate de sodium.

Nous avons essayé de substituer à un cation uranyle, un cation métallique de même charge pour déterminer si le diuranyle periodate cristallisé, était le sel d'uranyle du monouranyle periodate, ou si c'était le complexe soluble qui précipitait.

A - Avec l'ion Zn^{2+}

Une première expérience est faite à partir d'ion Zn^{2+} . Nous mélangeons 50 cm^3 de nitrate d'uranyle $\frac{M}{5}$ avec 20 cm^3 de métaperiodate de sodium $\frac{M}{10}$. Le pH est ajusté à 2 avec de la soude. Puis, nous ajoutons une solution de sulfate de zinc $\frac{M}{10}$. Il n'y a pas de précipitation même au bout de plusieurs jours.

B - Avec l'ion Ba^{2+}

Nous avons alors songé à utiliser l'ion Ba^{2+} qui en principe donne un sel soluble en milieu acide en présence de periodate.

- Nous préparons parallèlement 2 mélanges

	50 cm ³ de $UO_2(NO_3)_2 \frac{M}{5}$		20 cm ³ de $NaIO_4 \frac{M}{10}$
A	x cm ³ de $NaIO_4 \frac{M}{10}$	B	
	H ₂ O		H ₂ O

A et B ont le même volume final. Leur pH est ajusté à 1,3 avec de l'acide nitrique. Ce pH a été choisi car il est tel que le periodate de baryum ne précipite pas. Il le fait pour pH = 1,6. Nous ajoutons aux mélanges 10g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ et nous diluons à 200 cm³, les solutions finales sont environ $\frac{M}{5}$ en ion Ba^{2+} .

Ces essais sont faits pour :

$$x = 20 \text{ cm}^3 \text{ donc } \frac{(IO_4^-)}{(UO_2^{2+})} < \frac{1}{2}$$

$$x = 120 \text{ cm}^3 \text{ donc } \frac{(IO_4^-)}{(UO_2^{2+})} > 1$$

le précipité et le filtrat sont séparés. Le précipité est lavé soigneusement à l'eau jusqu'à élimination complète des ions Ba^{2+} et du periodate libre.

. Le baryum est dosé par précipitation du sulfate de baryum. C'est la méthode classique. Le précipité a été dissout par de l'acide nitrique. Nous précipitons la solution par de l'acide sulfurique et isolons le sulfate de baryum par filtration sur filtre sans cendre : il conduira au poids de baryum.

Le filtrat et les eaux de lavage sont ajusté à 50. Ils contiennent les ions uranyle periodate et un peu d'ion iodate car la cellulose contenue dans le papier filtre réduit les ions periodate en ion iodate.

. Sur un volume connu, nous y dosons les ions iodates. Le periodate restant est réduit en iodate par une solution de glycérol $\frac{M}{10}$ (43) (44). L'iodate final est titré par iodométrie classique.

Nous obtenons les résultats suivants exprimés en ion gramme par gramme de produit. (Tableau XIX)

solution où

	(A) $\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} < \frac{1}{2}$	B $\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} > 1$
10^3IO_4^-	1,67	1,76
10^3UO_2^{2+}	1,71	1,74
10^3Ba^{2+}	0,86	0,87

TABLEAU XIX

Les solutions A et B sont toutes deux exemptes de sodium. Le produit B correspond à $\text{Ba}(\text{H}_2\text{UO}_2\text{IO}_6)_2$ anhydre. Le produit A est analogue, légèrement hydraté (*humide* ?). Comme il est probable qu'à $\text{pH} = 1,3$; la solution A ne contienne pas de diuranyle periodate, la formation de monouranyle periodate de Baryum est normale et l'expérience ne peut répondre à la question posée.

En présence d'un excès d'ion alcalino terreux, quelques soient les pourcentages d'ions IO_4^- et UO_2^{2+} , on ne précipite donc que le monouranyle periodate, l'ion Ba^{2+} se substitue simplement au sodium du monouranyle periodate.

CONCLUSION

La cristallisation de solution contenant des ions uranyle et periodate aboutit à la formation de 2 corps ayant des compositions

en uranyle et en periodate identiques à celle des complexes obtenues en solution.

Comme le complexe diuranyle periodique, le diuranyle periodate cristallisé ne se forme que pour des concentrations telles que

$\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} < 0,5$. Pour un rapport $\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} > 0,5$, il ne se forme que

le monouranyle periodate de sodium. Ces précipités ne sont obtenus que pour des pH > 2,1. Un excès d'ions sodium ou baryum entraîne la cristallisation de monouranyle periodate quelque soit la composition des solutions de départ.

ACTION SUR L'ACETATE D'URANYLE

INTRODUCTION

I - LA SUBSTITUTION DE L'ACETATE D'URANYLE AU NITRATE VA MODIFIER L'ALLURE DES REACTIONS

1 - L'ion acétate, base faible, neutralise les ions H^+ libérés par la formation des complexes.
Avec le nitrate, nous atteignons rapidement des pH inférieurs à 2, où la formation des complexes est incomplète. Aux pH plus élevés, nous pouvons espérer atteindre de meilleurs rendements, et peut être la neutralisation d'acidités supplémentaires des complexes.

2 - Par contre, alors qu'à $pH \leq 2$, le milieu réactionnel est simple, ne comportant que l'ion UO_2^{2+} , avec l'acétate, nous opérons dans une zone de pH variant entre 3 et 4, d'où présence probable de complexes hydroxo de l'ion UO_2^{2+} , et en plus de complexes uranyle acétate. Nous aurons donc une compétition entre l'ion IO_4^- , les ions OH^- et CH_3COO^- .

II - QUAND ON INTRODUIT UNE SOLUTION DE METAPERIODATE DE SODIUM DANS UNE SOLUTION D'ACETATE D'URANYLE

Les résultats dépendent non seulement des proportions finales des réactifs mélangés et de la dilution totale du mélange, mais aussi dans certains cas :

- a) de la vitesse d'addition du periodate
- b) de l'agitation du mélange qui favorise la précipitation

parfois lente (*plusieurs jours*) de composés insolubles.

Nous retrouverons ici la formation des mono et des diuranyle periodate parfois mélangés entre eux.

ETUDE DES SOLUTIONS ET DES PRECIPITES FORMES

I - TRACE DES COURBES POTENTIOMETRIQUES ET pHMETRIQUES

A - Quand on titre une solution aqueuse d'acétate d'urany-
le en lui ajoutant des proportions croissantes de métaperiodate de
sodium, on observe au début la formation d'un précipité.

a) Si la solution est diluée : $15 \text{ cm}^3 \text{ UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \frac{\text{M}}{20}$
plus 140 cm^3 d'eau, titré par une solution de $\text{NaIO}_4 \frac{\text{M}}{5}$, le précipité
se redissout, et la dissolution est totale après addition de 1 ion
 IO_4^- pour 2 ions UO_2^{2+} , puis la solution reste limpide pendant un
certain temps (*parfois plusieurs jours*).

b) Si la solution est concentrée (*acétate d'urany* $\frac{\text{M}}{20}$
non dilué), le précipité formé initialement ne se redissout pas
et s'accroît par addition de periodate. Le précipité formé en milieu
concentré par addition de 1 ion IO_4^- pour 2 ions UO_2^{2+} se redissout
par dilution.

Entre des deux cas extrêmes, nous avons observé, dans
des conditions assez mal reproductibles des phénomènes intermédiaires :

c) le précipité ne se redissout que si l'addition de
periodate est très lente.

d) l'addition d'un excès de periodate après redissolution
du précipité, peut provoquer une reprécipitation qui sera quasi ins-
tantanée, ou qui ne se produira qu'au bout de plusieurs jours.

Le pH d'un mélange en solution s'établit de suite et ne varie pas, mais une précipitation provoque une variation de ce pH.

Toutes les solutions finissent par précipiter au bout de temps très variables, la précipitation étant favorisée par l'agitation. Les solutions ayant des concentrations en ions periodate et uranyle telles que

$\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})} = 0,5$ laissent déposer du diuranyle periodate. Celles

ayant ce même rapport supérieur ou égal à 1, laissent déposer tantôt du diuranyle periodate contenant un peu de monouranyle periodate de sodium, tantôt ce dernier seul, ceci dans des conditions d'expérience apparemment identiques.

B - Courbes potentiométriques

Quelques soient les phénomènes observés, les courbes potentiométriques restent invariables. Que le précipité initial se dissolve ou ne se dissolve pas, l'allure générale est conservée lorsqu'on ajoute du métaperiodate de sodium $\frac{M}{5}$ à 5 cm³ d'acétate d'uranyle $\frac{M}{5}$ (Courbes n° 14).

Cette courbe présente un palier jusqu'à 0,4 ion periodate ajouté par ion uranyle puis le potentiel croît et se maintient ensuite à une valeur constante. Le palier initial est ce qui diffère les courbes 14, des courbes potentiométriques n° 7 tracées à partir des résultats obtenus avec une solution de nitrate d'uranyle : il est probablement dû à l'absence d'ion periodate libre en solution par suite de la précipitation.

C - Courbes pHmétriques

- En milieu concentré (essai X)

A 50 cm³ d'acétate d'uranyle $\frac{M}{20}$, nous ajoutons goutte à goutte 20 cm³ de NaIO₄ $\frac{M}{5}$. Le précipité initial ne disparaît pas, le pH baisse jusqu'à 3,30 (Courbe n° 15), puis il semble continuer à di-

minuer au cours du temps pour se stabiliser à 2,8 : parallèlement le précipité initial diminue puis reprécipite.

- En milieu dilué (essai Q)

15 cm³ d'acétate d'uranyle $\frac{M}{20}$ sont dilués par 140 cm³ d'eau, nous y ajoutons alors 16 cm³ de métaperiodate 0,065 M goutte à goutte. Les résultats sont représentés sur la courbe n° 16. Le précipité initial est entièrement redissout après addition de 5,75 cm³ de periodate, soit pour une proportion :

$$\frac{(I^{7+})}{(UO_2^{2+})} = 0,5.$$

La solution est restée limpide, son pH est passé de 3,55 à 3,50 au bout de une heure et vingt minutes, puis il n'a plus varié pendant 3 jours. La solution non agitée a commencé à précipiter du monouranyle periodate ($1,58 \cdot 10^{-3} I^{7+}$ et $1,58 \cdot 10^{-3} UO_2^{2+}/g$) au bout de 5 jours, le pH est alors égal à 3,2 ; la précipitation est totale au bout de 24 heures d'agitation et le pH est devenu égal à 2,95.

L'étude de ces courbes pHmétriques va comporter plusieurs parties : d'abord l'analyse des différents précipités obtenus. Ensuite, la détermination de la nature de la solution obtenue par redissolution du précipité initial.

II - ETUDE CHIMIQUE DU PRECIPITE OBTENU POUR UN RAPPORT $\frac{(IO_4^-)}{(UO_2^{2+})} < 0,5$

A - En milieu concentré

Nous mélangeons :

$$\begin{array}{ll} 5 \text{ cm}^3 \text{ de } UO_2(CH_3COO)_2 \frac{M}{20} & \text{Soit } 2 \text{ ion } UO_2^{2+} \text{ par ion } IO_4^- \\ 0,63 \text{ cm}^3 \text{ de } NaIO_4 \frac{M}{5} & \end{array}$$

Cet essai est réalisé plusieurs fois. Les résultats trouvés sont constants. Nous n'ajoutons pas d'eau, et le periodate de sodium est versé goutte à goutte. Il se forme un précipité que nous centrifugeons pour le séparer du filtrat qui est jaune - donc qui contient des ions uranyle.

Nous analysons les précipités formés et dosons l'acidité libérée par la réaction :

- le précipité A contient 10^{-4} ion I^{7+} pour $1,87 \cdot 10^{-4}$ ion UO_2^{2+} /g. Soit un rapport :

$$\frac{(UO_2^{2+})}{(I^{7+})} = 1,9.$$

- l'acidité du filtrat est déterminée en présence de thymolphtaléine par addition d'une solution de potasse $\frac{N}{5}$. La thymolphtaléine est utilisée car c'est l'indicateur de virage de la réaction $OH^- + H_2O + IO_4^- \rightarrow H_3IO_6^{2-}$

. Il reste dans le filtrat $0,024 \cdot 10^{-3}$ ion IO_4^- qui consomme $0,024 \cdot 10^{-3}$ ion OH^- .

. Une expérience préliminaire nous a indiqué qu'une mole d'acétate d'uranyle nécessitait 2,4 ion OH^- pour faire virer la thymolphtaléine. Les $0,063 \cdot 10^{-3}$ mole restant dans le filtrat consommeront donc $0,150 \cdot 10^{-3}$ ion OH^- .

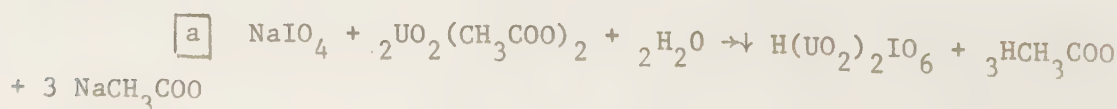
. Comme, il a fallu $2,20 \text{ cm}^3$ de potasse $\frac{N}{5}$ pour neutraliser le filtrat en présence de thymolphtaléine, soit $0,44 \cdot 10^{-3}$ ion OH^- , nous pouvons écrire que la réaction seule a libérée

$$(0,44 - 0,15 - 0,024) \cdot 10^{-3} = 0,266 \cdot 10^{-3} \text{ ion } H^+$$

Soit pour 1 ion uranyle dans le précipité 1,42 ion H^+ libéré.

CONCLUSION

En milieu concentré, la réaction métaperiodate sur acétate d'uranyle peut provoquer la formation d'un précipité contenant un peu moins de 2 ions uranyle par ion periodate, insoluble dans un excès de periodate, avec une acidité libérée de 1,42 ions H^+ par ion UO_2^{2+} dans le précipité suivant :



L'acidité libérée par ion uranyle précipité est alors 1,5 ion H^+ .

Il y a donc formation de diuranyle periodate mélangé d'un peu de monouranyle periodate de sodium.

B - En milieu dilué

A 10 cm^3 de la solution d'acétate d'uranyle $\frac{M}{20}$ dilué vers 100 cm^3 avec H_2O , nous ajoutons goutte à goutte $x \text{ cm}^3$ de méta-periodate de sodium $\frac{M}{5}$.

Il y a dans tous les cas, formation d'un précipité qui est laissé à l'agitation.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XX

Nomenclature	a	b	c	d	e
Valeur de x	0,25	0,50	0,75	1	1,25
$\frac{(I^{7+})}{(UO_2^{2+})_{\text{initial}}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

TABLEAU XX

1) Le précipité formé initialement dans [e] se redissout au bout d' $\frac{1}{4}$ heure environ. Le lendemain, il y a une nouvelle précipitation : c'est du diuranyle periodate contenant par gramme $1,13 \cdot 10^{-3}$ ions I^{7+} et $2,20 \cdot 10^{-3}$ ions UO_2^{2+} . Le filtrat a un pH de 3,6

2) Dans [d], il y a dissolution partielle puis reprécipitation.

3) Les précipités [a], [b], [c] qui apparemment ne se transforment pas au cours du temps sont analysés. Pratiquement, on dose les ions periodate et uranyle restant dans une quantité connue de filtrat : la composition du précipité en est déduite, car les solutions

ont toute , un volume final de 100 cm^3 , que l'on suppose invariable lors de la précipitation (Tableau XXI)

Dans tous les cas, la réaction de précipitation est incomplète, il reste des ions uranyle et periodate dans le filtrat.

Une recherche d'acétate faite sur l'essai a montré que le précipité contient des ions acétate. (*Voir étude des corps solides plus loin*).

4) Nous avons fait un essai Z analogue à l'essai [e] soit :

50 cm^3 d'acétate d'uranyle $\frac{M}{20}$

430 cm^3 d'eau

auxquels nous ajoutons goutte à goutte $7,5 \text{ cm}^3$ de $\text{NaIO}_4 \frac{M}{5}$. Le précipité initial se redissout, puis la solution précipite à la longue.

Le précipité est isolé après 4 jours d'agitation : c'est du diuranyle periodate contenant par g. $1,14 \cdot 10^{-3}$ ion I^{7+} et $2,25 \cdot 10^{-3}$ ion UO_2^{2+} avec des traces d'ion sodium $\frac{(\text{Na}^+)}{(\text{I}^{7+})} = 8 \cdot 10^{-3}$. Il ne contient

pas d'acétate. Le pH du filtrat est 3,45.

CONCLUSION

Le précipité formé initialement, lorsqu'on ajoute du métaperiodate de sodium à de l'acétate d'uranyle a une composition qui varie avec la vitesse d'addition et la concentration des réactifs. Si NaIO_4 est ajouté rapidement, il y a formation de diuranyle periodate insoluble avec libération de $1,5$ ion H^+ par ion uranyle dans le précipité selon la réaction [a]

Si l'addition est lente et si la dilution est suffisante, les précipités initiaux qui se dissolvent lorsqu'on a ajouté $0,5$ ion periodate par ion uranyle, sont des polyuranyle periodate à composition variable. Ils contiennent plus de 3 ions uranyle par ion periodate et des ions acétates. Ils sont franchement jaunes.

Nomen- clature	ion gramme de UO_2^{2+}	ion gr. de I^{7+}	ion gr. de UO_2^{2+}	ion gr. de I^{7+}	ion gr. de UO_2^{2+}	ion gr. de I^{7+}	$\frac{(\text{UO}_2^{2+})}{(\text{I}^{7+})}$	pH filtrat
a	$5 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$ INTRODUIT	$3,12 \cdot 10^{-4}$ DANS LE FILTRAT	$0,162 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$ DANS LE PRECIPITE	$0,34 \cdot 10^{-4}$	5	3,90
b	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,62 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	3	3,95
c	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$0,28 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	3,3	4

TABLEAU XXI

III - ANALYSE DES PRECIPITES PROVENANT DE SOLUTIONS PLUS RICHES EN

$$\frac{\text{PERIODATE}}{\text{}} : \frac{(\text{I}^{7+})}{(\text{UO}_2^{2+})} \geq 1$$

On obtient en milieu concentré du monouranyle periodate de sodium et en milieu dilué tantôt du monouranyle periodate de sodium, tantôt du diuranyle periodate ou un mélange des deux complexes.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XXII sur certains essais, la quantité d'ion Na^+ a été dosée, dans les autres essais, nous avons supposé qu'elle était analogue : les quantités d'ions I^{7+} et UO_2^{2+} par gramme étant identiques.

Voici le détail des expériences :

1) En milieu concentré

- C'est l'essai X : précipité obtenu lors du titrage pHmétrique. Le précipité initial se redissout légèrement, puis il y a précipitation. Après 7 jours d'agitation, le précipité est analysé. Nous obtenons du monouranyle periodate exempt d'acétate (*voir plus loin l'étude des corps solides*). Il ne reste plus d'ion uranyle dans le filtrat qui est donc un mélange acide acétique periodate de dium, dont le pH est donné par la formule simplifiée :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pk}_c + \text{p}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

Or la concentration en ion acétate est 0,070 ion CH_3COO^- par litre $\text{pk}_c = 4,6$

donc $\text{pH} = 3,17$

Le pH final 2,8 est légèrement inférieur à ce pH théorique.

2) En milieu dilué

- Essai Q : c'est le précipité obtenu lors du titrage pHmétrique.

Nomen- clature	cm^3 $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $\frac{\text{M}^3}{20}$	cm^3 H_2O	cm^3 NaIO_4 titre vitesse	Nombre ion UO_2^{2+} par gramme précipité	Nombre ion I^{7+} par gramme précipité	Nombre ion Na^+ par gramme précipité	Agitation	Temps d'attente avant de filtrer	pH filtrat
A	50	180	$20 \frac{\text{M}}{5}$ rapide	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$	oui	15 jours	2,4 ?
B	50	430	$20 \frac{\text{M}}{5}$ rapide	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$0,46 \cdot 10^{-3}$	oui	15 jours	3,5
X	50	0	$20 \frac{\text{M}}{5}$ goutte à goutte	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	oui	7 jours	2,8
Z	50	430	$7,5 \frac{\text{M}}{5}$ goutte à goutte	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-6}$	oui	7 jours	3,45
Q	15	140	$16 \cdot 0,065 \text{M}$ goutte à goutte	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	-	oui	6 jours	2,95
M	50	410	$40 \cdot 0,065 \text{M}$ rapide	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	-	oui	8 jours	3,32
N	50	360	$40 \cdot 0,065 \text{M}$ rapide	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	-	oui puis non	5 jours → 2 jours	2,9
P	50	0 puis 410	$40 \cdot 0,065 \text{M}$ rapide	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	-	non oui	5 jours → 1 jour	2,95 3,2
O	50	410	$40 \cdot 0,065 \text{M}$ rapide	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	-	oui	8 jours	3,40

TABLEAU XXII

Le filtrat a un pH de 2,95. Un calcul identique à celui fait précédemment donne, la concentration en ion acétate étant $8,8 \cdot 10^{-3}$ ion CH_3COO^- par litre, un pH de 3,3. Ce chiffre théorique est là aussi supérieur à la valeur trouvée.

La réaction de formation du monouranyle periodate s'écrit :

$$2 \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{UO}_2^{2+} + \text{IO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{NaUO}_2\text{IO}_6 + 2 \text{HCH}_3\text{COO}.$$

Une précipitation complète laisse donc une solution d'acide acétique, seule le pH de laquelle l'excès de periodate n'intervient guère. Nous avons titré, l'acide acétique dans le filtrat : nous ajoutons au filtrat un excès de glycol qui réduit le periodate en iodate sans modifier l'acidité potentielle de la solution puis l'acide acétique est titré par de la soude $\frac{N}{10}$ jusqu'à virage de la phénolphthaléine : le titrage nécessite $15,45 \text{ cm}^3$ de soude, la quantité théorique nécessaire pour neutraliser l'acide acétique formé est 15 cm^3 . Les résultats sont bien concordants.

• - Les précipités A et B sont obtenus en mélangeant brutalement les deux composants. En A, il y a apparition d'un précipité dont l'apparence ne varie pas au cours du temps, et qui est du monouranyle periodate de sodium, avec un peu de diuranyle periodate. Le pH du filtrat, 2,4, paraît bas comparé au pH calculé d'une solution d'acide acétique de même concentration.

En B, le précipité initial s'est dissout presque totalement, puis la solution a reprécipité. Nous filtrons au bout de 15 jours et nous obtenons du diuranyle periodate avec un peu de mono, la dilution semble donc jouer un rôle très accusé : la seule différence entre les essais A et B étant la variation de dilution : B est deux fois plus dilué que A.

- L'essai M (*doublé par O identique*)

Il y a un léger trouble qui se redissout, le pH est de 3,5. Nous agitons et la précipitation commence au bout de 2 jours. Nous filtrons au bout de 8 jours. Nous obtenons du diuranyle periodate

mélangé d'un peu de monouranyle periodate monosodique :

pour M, le pH du filtrat est 3,32.

L'essai O donne le même résultat avec un pH final de 3,4.

Le filtrat est un mélange acétate de sodium, acide acétique dont le pH est calculé à partir de la constante d'acidité k_a

$$k_a = \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{H}^+)}{(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$\text{d'où } (\text{H}^+) = k_a \frac{(\text{CH}_3\text{COOH})}{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$$

$$\text{pH} = \text{p}k_a + \text{p} \frac{(\text{CH}_3\text{COOH})}{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$$

$$\text{Or } \frac{(\text{CH}_3\text{COOH})}{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \text{ peut être calculé, c'est 3}$$

$$\text{d'où } \text{pH} = 4,6 - 0,47 = 4,1.$$

Dans ce cas, le pH théorique est supérieur au pH trouvé expérimentalement.

Dans l'essai N, il y a un trouble qui se dissout, l'essai est laissé sans agitation. La précipitation ne commence qu'au bout de 5 jours, le pH est alors 3,4. Après agitation pendant 2 jours, il y a précipitation totale de monouranyle periodate monosodique : avec un pH final de 2,9.

- L'essai P est identique à l'essai N, mais sans dilution. Il y a un léger précipité permanent, le pH est 2,95. Après 5 jours, le mélange non agité ne paraît pas changer, nous diluons alors à 500 cm³, le pH est 3,2 ; puis nous agitons : nous obtenons un mélange diuranyle periodate monouranyle periodate monosodique ; le pH n'ayant pas changé.

CONCLUSION

En milieu dilué, l'agitation accélère une précipitation très lente, la réaction de formation du monouranyle periodate ne

semble pas précéder la précipitation : en effet dans l'essai Q, le pH se maintient à 3,5 jusqu'au début de la précipitation, et à ce moment seulement, il décroît jusqu'à pH = 2,95.

Le pH des filtrats est assez caractéristique : il est compris entre 2,9 et 2,8, quand il s'est formé du monouranyle periodate monosodique : il est un peu inférieur à celui que donnerait l'acide acétique libéré, qu'un calcul approché estime à 3,1 - 3,3 suivant la dilution, il est de l'ordre de 3,4 à 3,5 quand il s'est formé du diuranyle periodate. Ce pH est nettement plus élevé que le précédent, il est assez éloigné de celui qu'on attendrait du mélange tampon : $3\text{CH}_3\text{COOH} + 1\text{CH}_3\text{COONa}$ qui devrait substituer en solution, calculé de l'ordre de 4,1.

Contrairement à ce qui a lieu à bas pH, le diuranyle periodate, peut se former, même en présence d'un excès de periodate : l'action complexante des ions CH_3COO^- accroît pourtant la proportion :

$$\frac{(\text{IO}_4^-)}{(\text{UO}_2^{2+})_{\text{libre}}} . \text{ Il faut peut être envisager l'action d'un ion hydroxo}$$

diuranyle présent à ce pH alors qu'il ne l'est pas à pH < 2 (48).

IV - NATURE DE LA SOLUTION CONTENANT 2 ION I^{7+} PAR ION UO_2^{2+}

Nous avons étudié la solution de l'essai Z avant qu'elle ne reprécipite.

A - Nous traçons le spectre d'absorption de cette solution dans le domaine du visible. C'est la courbe 17 β . Une solution d'acétate d'uranyle ayant la même concentration en ion uranyle que Z donne le spectre 17 α . Les deux spectres sont nettement différents et le complexe est moins absorbant que l'ion uranyle acétate.

Si nous ajoutons $1,5\text{ cm}^3$ de $\text{NaIO}_4 \frac{\text{M}}{5}$ à 50 cm^3 de cette solution Z qui contiennent $0,25 \cdot 10^{-3}$ ion UO_2^{2+} et $0,15 \cdot 10^{-3}$ ion I^{7+} , la quantité d'ion I^{7+} passe à $0,45 \cdot 10^{-3}$ et il y a un éclaircissement très net de la teinte jaune de la solution. Si nous en traçons alors le spectre, nous obtenons 17 γ qui est nettement différent de

17 β . 1,5 cm³ d'eau ajouté à 50 cm³ de Z donne une solution dont le spectre est 17 δ qui à même allure que 17 β quoique légèrement moins absorbant à cause du phénomène de dilution. Mais 17 γ est très différent et de 17 δ et de 17 β . C'est un spectre ayant un maximum à 4275 Å et deux paliers à 4200 Å et 4375 Å. Il est identique à ceux que donnent le complexe uranyle periodate à partir de la solution de nitrate d'uranyle. Il semble que les complexes obtenus à partir de nitrate et d'acétate d'uranyle par une solution de periodate de sodium sont les mêmes.

Nous avons attribué dans le début de la seconde partie, le même spectre aux diuranyle et monouranyle periodate. La redissolution du précipité, initial conduit donc (*solution Z, spectre β*) à un mélange d'acétate d'uranyle et de complexe periodique, et ce n'est qu'au bout d'un certain temps que ce mélange réagira pour donner finalement une précipitation totale de diuranyle periodate. Cette évolution est beaucoup plus rapide sous l'action d'un excès de periodate (spectre γ) et peut alors conduire à la formation de monouranyle periodate, ou de diuranyle periodate. Nous ne pouvons préciser plus en l'état actuel des recherches.

La solution Z contenant un excès de periodate se trouble à la longue : 2 heures après environ. Si l'excès est plus grand et s'il est ajouté brutalement, il y a formation immédiate d'un précipité. Ceci se produit également, si nous ajoutons du nitrate de sodium 2M à Z. L'excès de periodate peut n'agir que par son apport en ions Na⁺ dans certains cas.

EBAUCHE D'ETUDE PHYSIQUE DES DEUX COMPLEXES

OBTENUS A L'ETAT SOLIDE

I - COMPOSITION ET ASPECT

Que ce soit à partir de solution de nitrate d'uranyle ou que ce soit à partir de solution d'acétate d'uranyle, nous obtenons deux complexes précipités

le monouranyle periodate monosodique
contenant par gramme de produit

$1,58 \cdot 10^{-3}$ ion IO_6^-

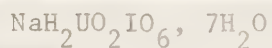
$1,58 \cdot 10^{-3}$ ion IO_6^{2-}

$1,58 \cdot 10^{-3}$ ion Na^+

$3,16 \cdot 10^{-3}$ ion H^+

$1,10 \cdot 10^{-2}$ molécules d'eau

c'est-à-dire un corps dont la formule s'écrit

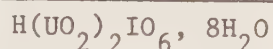


Il est jaune vert fluorescent. Il perd 4 H_2O par mole de produit si on le place au dessiccateur à H_2SO_4 . Sa couleur change alors et il devient jaune serin.

Le diuranyle periodate contenant par gramme de produit .

$1,10 \cdot 10^{-3}$ ions IO_6^{5-}
 $2,20 \cdot 10^{-3}$ ions UO_2^{2+}
 $1,10 \cdot 10^{-3}$ ions H^+
 $9 \cdot 10^{-3}$ molécules d'eau

c'est-à-dire un corps dont la formule s'écrit :



Il est jaune. Il perd $3\text{H}_2\text{O}$ par mole de produit, si on le place au dessiccateur à H_2SO_4 , son aspect ne change pas.

Il faut cependant noter que le diuranyle periodate obtenu à partir d'une solution d'acétate, tend à le couvrir superficiellement d'une teinte brunâtre, sans que pour cela son cliché SEEMANN BOOLING de rayons X n'évolue (*voir paragraphe suivant*). Le diuranyle periodate obtenu à partir d'une solution de nitrate reste identique à lui-même au cours du temps.

II - ETUDE DES PRECIPITES PAR DIFFRACTION AUX RAYONS X

Des clichés SEEMANN BOOLING (CuK_α) ont été réalisés sur un appareil teta 50 du laboratoire de Monsieur le Professeur HEROLD.

Le diuranyle periodate obtenu à partir d'une solution de nitrate d'uranyle (*essai E*)

$$\left\{ \begin{array}{l} 250 \text{ cm}^3 \text{ de } \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \frac{\text{M}}{5} \\ 80 \text{ cm}^3 \text{ de } \text{NaIO}_4 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$$

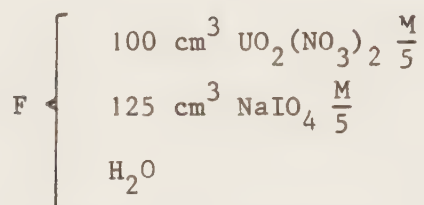
a un cliché identique au diuranyle periodate obtenu à partir d'une solution d'acétate d'uranyle (*essai [e] et Z*).

Le produit Z qui s'est couvert au court du temps d'une tein-

te brune garde un cliché invariable. L'évolution n'est donc que superficielle.

Les premières raies de ce cliché sont représentées sur la courbe 18. Les distances raies origine sur le cliché sont en abscisse, la correspondance avec d en Å a été calculé et est indiquée sous chaque raie. L'intensité des raies perçue à l'oeil est indiquée en ordonnée.

- Le monouranyle periodate de sodium obtenu à partir d'une solution de nitrate d'uranyle a un cliché identique au monouranyle periodate obtenu à partir d'une solution d'acétate d'uranyle (*essai X et F*).



Les clichés sont représentés par la courbe 19 avec les mêmes indications que celles notées sur la courbe 18.

Les 4 produits sont bien cristallisés.

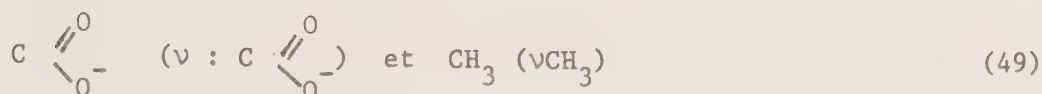
Le monouranyle periodate a un cliché SEEMANN BOOLING qui évolue après passage du produit au dessiccateur à H_2SO_4 , mais ce produit reste bien cristallisé.

III - SPECTRE D'ABSORPTION INFRA-ROUGE

Sur un appareil PERKIN-ELMER, modèle 221 infra-rouge du Laboratoire de Monsieur le Professeur NICLAUSE, nous avons enregistré les spectres infra-rouge des différents produits obtenus à l'état solide dans des pastilles de KBr.

A - Auparavant, nous avons tracé les spectres de l'acétate de sodium, de l'acétate d'uranyle de KBr et du métaperiodate de sodium de même provenance que les produits utilisés dans nos expériences.

1 - Le spectre de l'acétate de sodium présente des bandes à 1580 cm^{-1} et 1430 cm^{-1} , caractéristiques respectivement des groupements :



2 - Le spectre de l'Acétate d'uranyle présente trois bandes principales, une à 1520 cm^{-1} ($\nu : \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$), une à 1430 cm^{-1} (ν_{CH_3}) une à 940 cm^{-1} attribuable au groupement UO_2^{2+} (50).

3 - Le spectre de $\text{NaIO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ présente, comme il est indiqué dans la littérature, 3 bandes caractéristiques de l'eau liée à 1650 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} et une bande à 840 cm^{-1} caractéristique du groupement IO_4^- (νIO) (51) (52) (53).

B - Les spectres du diuranyle periodate obtenu lors de l'essai E (*à partir de nitrate d'uranyle*) et Z (*à partir d'acétate d'uranyle*) sont identiques. Le spectre Z a une bande très très faible à 1520 cm^{-1} qui indique la présence d'ion acétate en impureté. On retrouve la bande à 940 cm^{-1} , caractéristique du groupement UO_2^{2+} . On ne retrouve pas la bande à 840 cm^{-1} caractéristique du groupement IO_4^- , ce qui indique bien que le periodate n'est plus sous la forme d'ion IO_4^- , mais sous forme d'ion IO_6^{5-} dans les complexes (51) (52). Il existe aussi une bande très large à 3500 cm^{-1} caractéristique des groupements O - H liés de l'eau de cristallisation.

C - Les spectres du monouranyle periodate de sodium, obtenu lors des essais F (*à partir du nitrate d'uranyle*) et X (*à partir d'acétate d'uranyle*) sont identiques. Ils sont différents du spectre du diuranyle periodate. On retrouve la bande caractéristique du groupement UO_2^{2+} à 940 cm^{-1} . On ne retrouve pas la bande caractéristique du groupement IO_4^- . Mais les bandes de vibrations des OH liés de l'eau de cristallisation sont à 3560 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} , le produit X a une bande très très faible à 1520 cm^{-1} qui indique la présence d'ion acétate en impureté.

Les différences entre les spectres infrarouges du monoura-

nyle periodate et du diuranyle periodate, sont en accord avec la différence observée sur les clichés SEEMANN BOOLING de ces produits.

D) Quant au produit qui provient de l'essai en milieu dilué : précipité [a] obtenu à partir d'acétate d'uranyle très dilué et dont l'analyse a montré que c'était un polyuranyle periodate, son spectre a deux bandes très nettes à 1520 cm^{-1} et 1440 cm^{-1} qui prouvent la présence d'ion acétate dans le précipité. Il présente une bande à 940 cm^{-1} attribuable au groupement uranyle.

En conclusion, nous pouvons affirmer que le diuranyle periodate et le monouranyle periodate obtenus à partir de la solution d'acétate d'uranyle, ne contiennent pas d'ion acétate. Par contre, le précipité initial, dit polyuranyle periodate contient des ions acétate .

Cette étude physique est sommaire, elle nous a permis d'identifier nos produits mais ne nous a pas donné d'indication simple sur la structure des complexes obtenus.

IIIème PARTIE

ACTION DU PARAPERIODATE BIPOTASSIQUE $K_2H_3IO_6$

SUR L'ACETATE ET LE NITRATE D'URANYLE

Nous avons suivi la réaction en solution de l'acétate puis du nitrate d'uranyle avec des proportions croissantes de paraperiodate bipotassique $K_2H_3IO_6$. En traçant les courbes pHmétriques et potentiométriques et en faisant une analyse chimique des précipités formés, nous avons pu comparer les uranyle periodate obtenus avec ceux qui se forment à des pH inférieurs avec une solution de métaperiodate de sodium.

I - TRACE DES COURBES POTENTIOMETRIQUES ET pHMETRIQUES

A 2 cm³ d'une solution d'acétate d'uranyle ou de nitrate d'uranyle $\frac{M}{20}$, nous ajoutons goutte à goutte du periodate bipotassique $\frac{M}{5}$.

Les résultats sont représentés par les courbes 20 et 21 pour l'acétate d'uranyle, 22 et 23 pour le nitrate.

A - Acétate d'uranyle

La première goutte de periodate bipotassique provoque un précipité, le potentiel reste pratiquement constant jusqu'à addition de 0,5 ion periodate par ion uranyle et le pH baisse légèrement pour les mêmes proportions. A la montée brutale de potentiel correspond une montée du pH, mais la courbe pHmétrique est une courbe de neutralisation normale, alors que la courbe potentiométrique présente un maximum pour 1,5 ion periodate par ion uranyle et un palier pour un rapport :

$$\frac{(I^{7+})}{(UO_2^{2+})} = 3$$

B - Nitrate d'uranyle

Si nous ajoutons le periodate bipotassique à une solution

de nitrate d'uranyle, il n'y a pas de précipitation immédiate. La solution se trouble pour un rapport :

$$\frac{(I^{7+})}{(UO_2^{2+})} = 0,5$$

la courbe potentiométrique présente une montée immédiate, puis un maximum suivi d'un palier : ceci pour les mêmes proportions d'ion periodate par cation uranyle que dans le cas de l'acétate.

C - Solution tamponnée

Nous avons également fait des mesures potentiométriques en ajoutant le periodate à une solution d'acétate d'uranyle tamponnée à pH = 3 par de l'acide monochloracétique. (Courbe 24). La montée du potentiel est immédiate mais le maximum n'existe plus : il y a stabilisation du potentiel pour environ 2 ions periodate par ion uranyle, la précipitation n'apparaît que pour une concentration

$$\frac{(I^{7+})}{(UO_2^{2+})} > 1.$$

II - ETUDE CHIMIQUE

Pour faciliter l'interprétation des courbes, nous analyserons les précipités formés au cours des dosages précédents.

Nous réalisons des mélanges correspondant à différents points des courbes : nous déterminons la composition du précipité formé, et l'acidité du filtrat que nous titrons en totalité par de la potasse 0,16 N jusqu'à virage de la thymolphthaléine à pH voisin de 9. De cette mesure, il faudra défalquer le volume de potasse qui agit sur l'acétate neutre d'uranyle resté éventuellement en solution, soit mesuré directement 0,60 cm³ de potasse $\frac{M}{5}$ pour 1 cm³ d'acétate d'uranyle $\frac{M}{20}$, c'est-à-dire 2,4 ion H⁺ par ion UO₂²⁺ (*chiffres trouvés dans le précédent chapitre*).

A - 0,5 ion I⁷⁺ par ion UO₂²⁺ : c'est le début de la montée de la courbe potentiométrique :

soit 5 cm³ d'acétate d'uranyle $\frac{M}{20}$ dans lesquelles, nous ajoutons goutte à goutte 0,63 cm³ de periodate bipotassique $\frac{M}{5}$.

Le précipité est dissout dans quelques cm^3 de $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{1}{9}$.
 Nous l'analysons : il contient $1,85 \cdot 10^{-4}$ ions UO_2^{2+} pour $1,26 \cdot 10^{-4}$ ions I^{7+} , soit un rapport :

$$\frac{(\text{I}^{7+})}{(\text{UO}_2^{2+})} = 0,68$$

Tous les ions periodates ajoutés se retrouvent dans le précipité, mais il reste des ions uranyle en solution.

Le filtrat est jaune. Il faut $2,20 \text{ cm}^3$ de potasse $0,16 \text{ N}$ pour le neutraliser en présence de thymolphthaléine, ce qui nous donne, compte tenu des remarques préliminaires $0,352 \cdot 10^{-3}$ ion H^+ dans le filtrat. Un calcul simple identique à celui qui a été fait pour la solution de periodate de sodium aboutit à une acidité libérée de $1,06$ ion H^+ par ion uranyle dans le précipité. Nous verrons plus loin que cela correspond à la formation de $\text{H}(\text{UO}_2)_2\text{IO}_6$.

B - Des essais identiques seront faits pour des proportions en ions I^{7+} et UO_2^{2+} telles que l'on soit sur le palier final de la courbe potentiométrique.

La concentration en periodate est alors importante puisque l'essai effectué est tel que

$$\frac{(\text{I}^{7+})}{(\text{UO}_2^{2+})} = 8 : \text{il faut s'assurer, qu'à ce pH voisin de 8, la dilution}$$

est suffisante, et que le métaperiodate monopotassique ne coprécipite pas avec les précipités obtenus.

Nous avons mesuré la dilution nécessaire pour éviter la précipitation d'une solution de periodate bipotassique au même pH et nous avons réalisé les mélanges suivants :

$$\begin{array}{l} \text{A} \left\{ \begin{array}{l} 25 \text{ cm}^3 \text{ UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \frac{\text{M}}{20} \\ 100 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{H}_3\text{IO}_6 \frac{\text{M}}{10} \\ 250 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right. \\ \text{B} \left\{ \begin{array}{l} 6,25 \text{ cm}^3 \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2 \frac{\text{M}}{5} \\ 250 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{H}_3\text{IO}_6 \frac{\text{M}}{10} \end{array} \right. \end{array}$$

Dans les deux cas, il y a formation de précipité, c'est du monouranyle periodate. Les pH des filtrats sont respectivement 8,10 pour A et 8,06 pour B.

III - INTERPRETATION DES COURBES

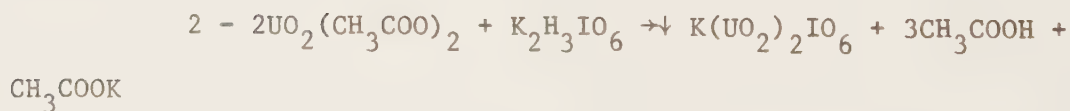
En l'absence de réaction $K_2H_3IO_6$, sel d'acide faible pk de l'ordre de 6 accroît et le pH et le potentiel d'une solution.

Les courbes pHmétriques n° 21 et 22 montrent qu'il y a au début réaction consommant des ions OH^- jusqu'à addition de 0,5 ion periodate par ion uranyle, puis le pH croît.

La courbe potentiométrique n° 20 montre - *E varie peu* - que le periodate est consommé totalement, il se trouve en effet dans le précipité jusqu'à addition de 0,5 ion periodate par ion uranyle. Quant à la courbe 23, faite à partir de nitrate, sa montée immédiate atteste la présence de periodate libre en solution, ce qui est également le cas pour les résultats obtenus dans la solution d'acétate tamponnée (courbe 24) : ceci est fort probable, puisqu'il n'y a pas de formation immédiate de précipité et que la réaction n'est sûrement pas totale.

A - Dans le cas de l'acétate, deux réactions sont possibles

- Au début, compte tenu de l'analyse chimique :



L'acidité libérée est de environ un ion H^+ par ion UO_2^{2+} dans le précipité, ce qui correspond à la réaction 2.

Le corps formé $\text{H}(\text{UO}_2)_2\text{IO}_6$ est analogue au diuranyle periodate obtenu avec le métaperiodate de sodium.

- Ensuite, il précipite un corps contenant un ion periodate par ion uranyle :

la réaction doit être :



parallèlement l'acide acétique formé au cours de la réaction 1 est neutralisé suivant



Le periodate libre doit donc apparaître quand on a ajouté globalement 2 ions periodate par ion uranyle, et le pH de la solution doit alors se situer vers 5,5 à 6. Ce qui correspond bien à l'allure de la courbe 21.

- Le maximum des courbes potentiométriques est dû aux effets contraires de l'accroissement en periodate et de la montée de pH.

Sur la courbe 20 : entre $0,70 \text{ cm}^3$ et $1,20 \text{ cm}^3$ de la solution de $\text{K}_2\text{H}_3\text{IO}_6 \frac{\text{M}}{5}$ versé, la baisse de potentiel est de $0,625 - 0,525 = 0,100 \text{ V}$ pour une augmentation de pH de 1,75 qui devrait correspondre à une diminution de E égale à $0,06 \times 1,75 = 0,105 \text{ V}$. La baisse de potentiel théorique est bien celle constituée. Il n'y a donc pas indication de réaction ultérieure de $\text{K}_2\text{H}_3\text{IO}_6$.

La courbe pHmétrique faite avec le nitrate est identique à celle de l'acétate : les réactions sont donc les mêmes, le début de la courbe potentiométrique est différent, nous avons vu que cela est dû à la présence de periodate libre en solution dès le départ.

CONCLUSION

Le periodate bipotassique précipite une solution de sel

d'uranyle : il y a d'abord formation d'un diuranyle periodate, qui est transformé en monouranyle periodate, tout deux sont insolubles entre pH 4,5 et le milieu alcalin.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de mettre en évidence en milieu alcalin, un complexe soluble des ions uranyle et periodate, que nous n'avons pas réussi à isoler à l'état solide.

L'existence de ce complexe est à la base d'un dosage colorimétrique, de l'ion uranyle en solution aqueuse, que nous avons mis au point et qui s'est avéré très pratique dans toute notre étude.

En milieu acide et jusqu'à pH 2,5, l'existence en solution de deux complexes uranyle periodate est indubitable.

Nous avons étudié l'action, en solution, sur le nitrate puis l'acétate d'uranyle, d'abord du métaperiodate de sodium, puis du paraperiodate bipotassique. Dans les quatre cas, deux composés précipités peuvent se former.

Un monouranyle periodate de sodium (ou de potassium) $\text{H}_2\text{NaUO}_2\text{IO}_6$ déjà signalé (mais pas comme complexe), et un diuranyle periodate $\text{H}(\text{UO}_2)_2\text{IO}_6$, non encore signalé.

- L'action de proportions croissantes de métaperiodate de sodium, sur une solution de nitrate d'uranyle, maintient le pH de la solution dans une zone acide (pH = 2,5 à pH = 1,6), où, en l'absence de précipitation, une étude spectrophotométrique met en évidence le caractère complexe du diuranyle periodate qui se forme d'abord, puis du monouranyle periodate résultant de l'action d'un excès de periodate sur le premier - ou de l'accroissement de l'acidité de la solution -.

La constante apparente de formation du monouranyle periodate a été déterminée : c'est un acide faible non ionisé à $\text{pH} = 2$.

Des solutions suffisamment concentrées laissent déposer les deux espèces sous forme microcristalline.

- L'action du métaperiodate de sodium sur une solution d'acétate d'uranyle se situe dans une zone de pH comprise entre 3 et 4. On obtient encore la précipitation, soit du diuranyle periodate, soit du monouranyle periodate, identiques à ceux obtenus à partir du nitrate d'uranyle.

Les conditions conduisant à la formation de l'un ou l'autre complexe n'ont pas toujours pu être précisées.

Le periodate bipotassique conduit aux mêmes composés.

Dans tous les cas, les réactions ont été suivies par mesure de pH et de potentiel redox.

Les clichés SEEMANN BOOLING (*rayons X*) et les spectres d'absorption infra-rouge des composés solides ont été établis.

PRODUITS UTILISES

Métaperiodate de potassium	KIO_4	R.P.	PROLABO
Paraperiodate trisodique	$\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$		PROLABO
Nitrate d'uranyle	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	cristallisé R.P.	PROLABO
Acétate d'uranyle	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	R.P.	PROLABO
Acide sulfurique	H_2SO_4	d = 1,83 R.P.	PROLABO
Acide nitrique	HNO_3	d = 1,38 R.P.	PROLABO
Bromure de potassium	KBr	R.P.	PROLABO
Carbonate de potassium	K_2CO_3	R.P.	PROLABO
Chlorure de potassium	KCl	R.P.	PROLABO
Hydroxyde de potassium	KOH en pastilles R.P. PROLABO		
Iodure de potassium	KI	R.P.	PROLABO
Nitrate de potassium	KNO_3	R.P.	PROLABO
Phosphate monopotassique	KH_2PO_4	R.P.	PROLABO
Sulfate de potassium	K_2SO_4	R.P.	PROLABO
Hydroxyde de sodium	NaOH en pastilles R.P. PROLABO		
Nitrate de sodium	NaNO_3	R.P.	PROLABO
Thiosulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	R.P.	PROLABO
Sulfate de zinc	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	cristallisé R.P.	PROLABO
Chlorure de baryum	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pur cristallisé PROLABO		
Résine amberlite IRA 400 (Cl) analytique	PROLABO		
Eau oxygénée à 110 volumes pour analyses	PROLABO		

Thymolphtaléine

R.A.L.

PROLABO

en solution alcoolique à 0,04 p 100

Phénolphtaléine pure

PROLABO

en solution alcoolique à 0,05 p 100

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - MALAPRADE L. *Bull. Soc. Chim. (5) 6, 1939 p. 223*
- 2 - SCHERRER *D.E.S. Nancy, Juin 1962*
- 3 - GENIN *D.E.S. Nancy, Juillet 1962*
- 4 - GENIN, SCHERRER, MALAPRADE *C.R. Acad. Sc., 256, 1963, p. 425*
- 5 - O. PROCKE et A. SLOUF *Coll. Trav. Chim. Tchech, 11, 1939, p. 273*
- 6 - MALAPRADE *Bull. Soc. Chim. (5) 5, 1938, p. 582*
- 7 - COULOMBEAU *Thèse Nancy, Octobre 1955*
- 8 - MALAPRADE *Bull. Soc. Chim. (5) 7, 1940, p. 48*
- 9 - GOURNAIL *D.E.S. Nancy, Juin 1965*
- 10 - SAHNEY, AGGARWAL et SINGH *Chem. Abstr., 42, 8551, 1948*
NÄJÄNEN *Acta. Chem. Scand. 8, 1587, 1955*
- 11 - RAY et SARMA *J. Ind. Chem. Soc., 25, 205, 1948*
- 12 - PASCAL *1960 - Tome XV - Page 580-581-582
1er fascicule*
- 13 - BLAKE, BROWN, HILL, LOWRIE, Nesc. Ohio, Prép. 221, 1955
SCHMITT
Mc CLAVE, BULLWINKEL, *Conf. Genève 1955, p. 525*
HIGGINS
- 14 - R.H. BETTS et R.L. MICHELS *J. Chem. Soc. Sup. n° 2, p. 286, 1949*
- 15 - S. AHRLAND *Acta Chem. Scand., 5, p. 1271-1951*
- 16 - R.A. DAY et R.M. POWERS *J. Am. Chem. Soc. 76, o. 3895, 1954*
- 17 - AHRLAND S. *Acta Chem. Scand., 3, p. 374-400-783
808-1067-1076- 1949*

- 18 - C.F. BAES et J.M. SCHREYER *ORNL 1579, 1953*
- 19 - AMMERMÜLLER et MAGNUS *Pogg. Am. 28, 514, 1833*
- 20 - MALAPRADE *Ann. Chim., 11, 154, 1929*
- 21 - HILL *J. Am. Chem. Soc., 50, 2679, 1928*
- 22 - ROSENHEIM et LOEWENTHAL *Koll. Z. 25, 54, 1919*
- 23 - J. SZOKE, JEZOWSKA et
B. TRZEBIATOWSKA *Théorie et structure des complexes
Pergamon Oxford 247, 258, 1964*
- 24 - D. BANERJEA et K.K. TRIPATHI *J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 199, 206,
1961*
- 25 - I. FELDMAN et L. KOVAL *Inorg. Chem. (U.S.A.) 2, 145, 150,
1963*
- 26 - N.I. PECHUROVA et Coll. *Issledovnia V. oblasti khimii urana
86, 92, 1961*
- 27 - CHARLOT *Les méthodes de la Chimie Analytique
4ème édition, p. 211, 212, 213*
- 28 - V.I. PARAMONOVA et N.M. NIKOLAEVA *Radiokkimiya - 4, 84, 89, 1961*
- 29 - R. RASIN, STREDEN *Anal. Chim. Acta, 4, 94, 1950*
- 30 - BURNEL *Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, n° 11
p. 3781*
- 31 - SIEBERT *Z. Anorg. Chem. 1960, 304, 266*
- 32 - CHARLOT *Les méthodes de la Chimie Analytique
4ème édition - p. 501, 502, 503*
- 33 - C.F. BAES et N.J. MEYER *Inorg. Chem. (U.S.A.) 1, 780, 789
1962*
- 34 - TREMILLON *Les séparations par les résines
échangeuses d'ions 1965, pages 192-193*
- 35 - HUTIN M.F. *Thèse de 3ème cycle - Nancy Juin 1969*
- 36 - MALAPRADE *Ann. Chim. (X) 11, P. 148, Jv. Avr. 1929*
- 37 - E.W. DAVIES et C.B. MONK *Trans. Faraday. Soc. 53, 442, 1957*
- 38 - JOB P. *Ann. Chim. Paris, 9, 113, 1928*
- 39 - SOUCHAY *Bull. Soc. Chim., 463, 1948*
- 40 - MONTIGNIE *Bull. Soc. Chim. F., 6, 4, 1142, 4,
1937*
- 41 - BURRIEL - GOYANNES *Anales real. Soc. espan. fis. y quim
Madrid 50 - B - 281-8- 1954*

- 42 - G. DROUINEAU et P. GOUNY *Ann. Agron.*, 17, 154, 1947
- 43 - MALAPRADE *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1934, 1, 833
- 44 - MALAPRADE *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1937, 4, 906
- 45 - MALAPRADE *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (5), 9, 1942,
p. 882
- 46 - HUMBERT J.M. *D.E.S. Nancy*, Décembre 1963
- 47 - P.C.R. CHOUDHURY *Sciences et culture*, 7, n° 1, 1941,
p. 57
- 48 - B.G. POZARSKII, T.N. STER-
LINGOVA et A.E. PETROVA *Russian J. Inorg. Chem.*
8 - 1954 - 1611 - 1963
- 49 - COLTHUP, DALY, WIBERLEY *Introduction to Infrared and Roman
Spectroscopy : (A.P.)* 1964 p. 330
- 50 - LECOMPTE J. et R. FREY-
MANN *Bull. Soc. Chim. Fr.* (5) 8 622
(1941)
- 51 - H. SIEBERT *Z. Anorg. Chem.* 304, 266 - 1960
- 52 - H. SIEBERT *Z. Anorg. Chem.* 303 - 162 - 1960
- 53 - N. KEEN et M.C.R. SYMONS *Proc. Chem. Soc.* 383 - 384 - 1960
-

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par l'Université

L'ELECTRON HYDRATE

NOM DE L'ETUDIANT : HUTIN Marie France née VIENNET

NATURE DE LA THESE : Doctorat ès Sciences Physiques

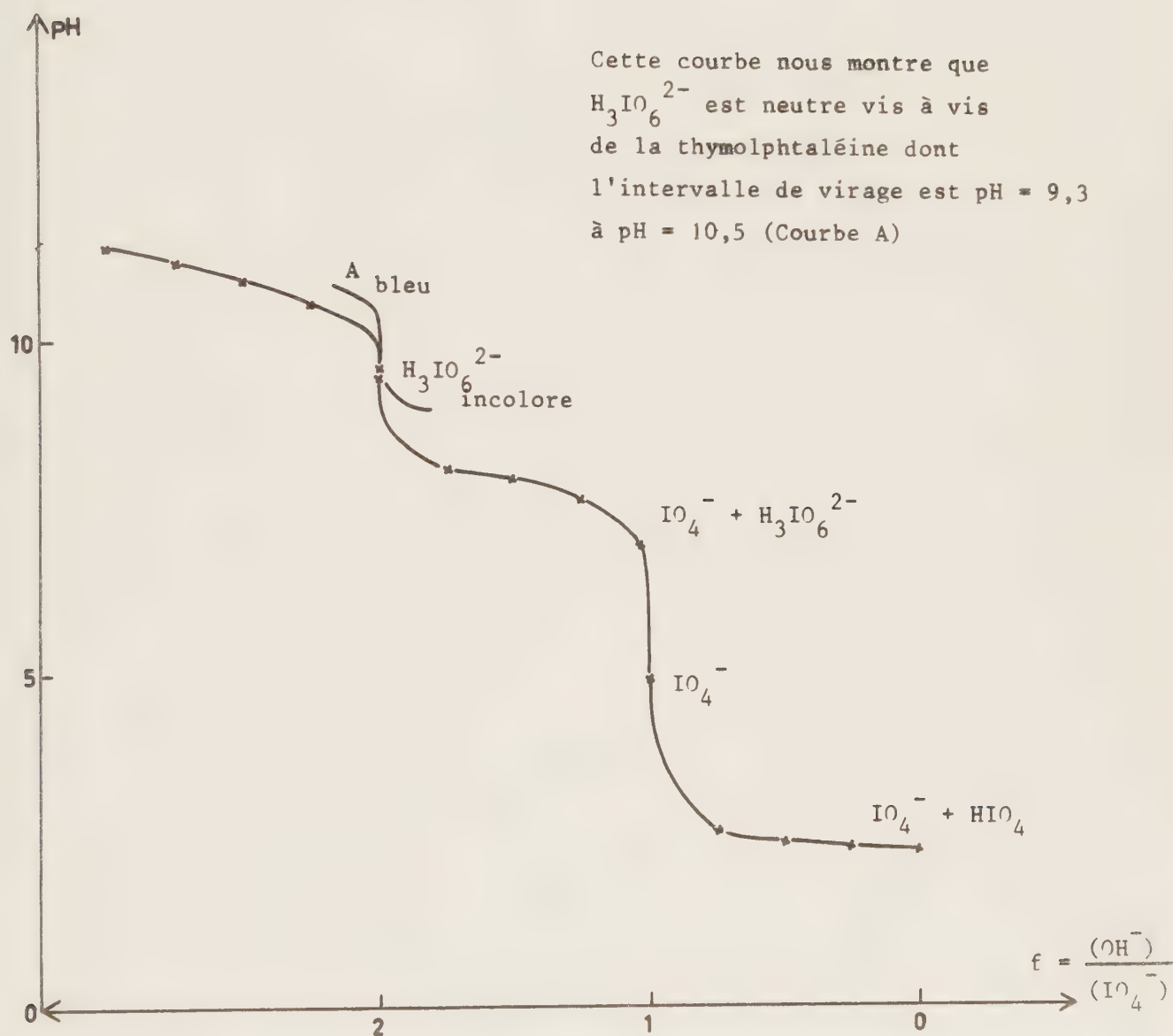
VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 2 juillet 1973

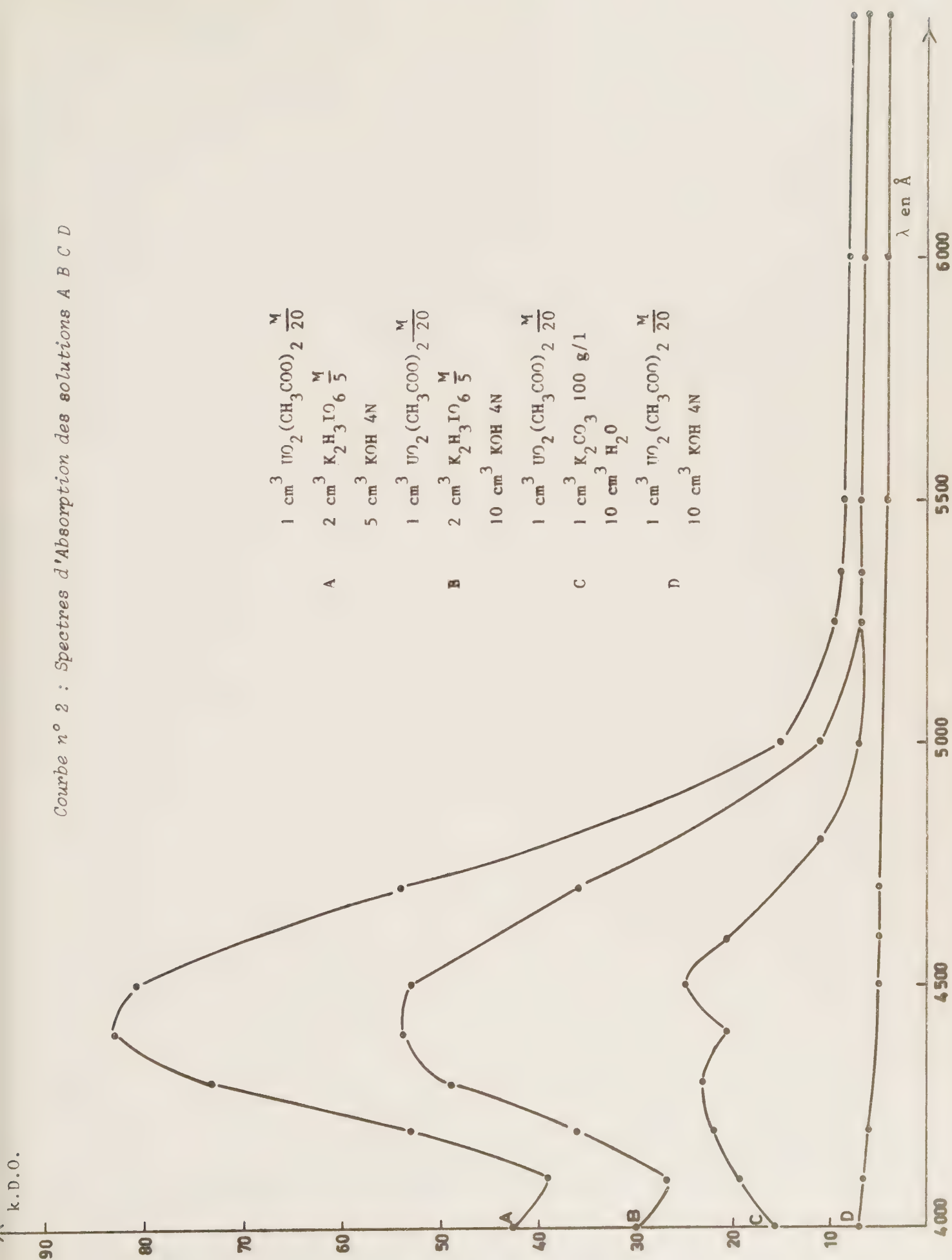
LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



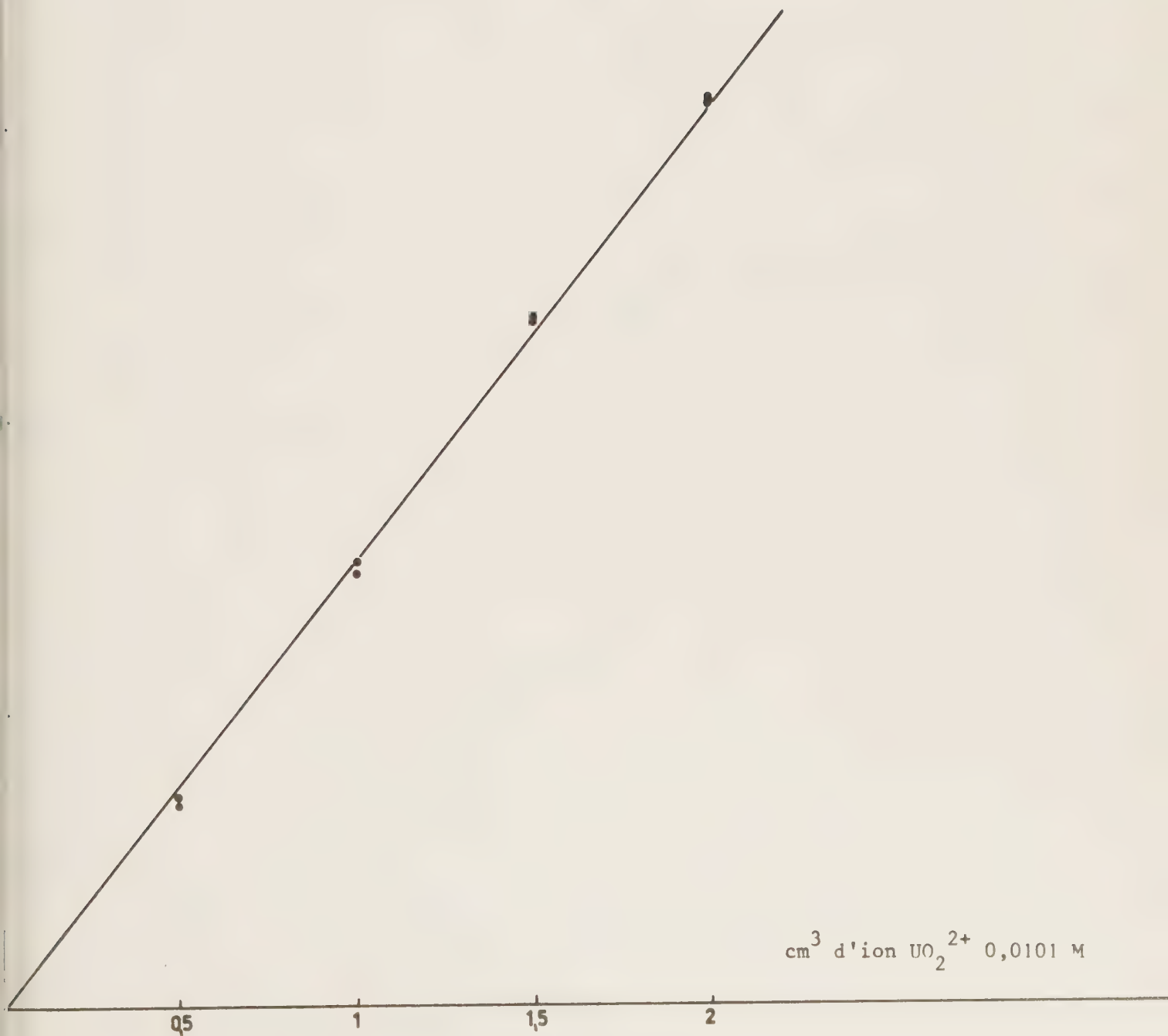


Courbe n° 1 : neutralisation du métaperiodate

Courbe n° 2 : Spectres d'Absorption des solutions A B C D



k.D.O. à 4400 Å



Courbe n° 3 : Différence de densité optique entre A et B à 4400 Å
Méthode à l'eau oxygénée

k.D.O. à 4500 Å

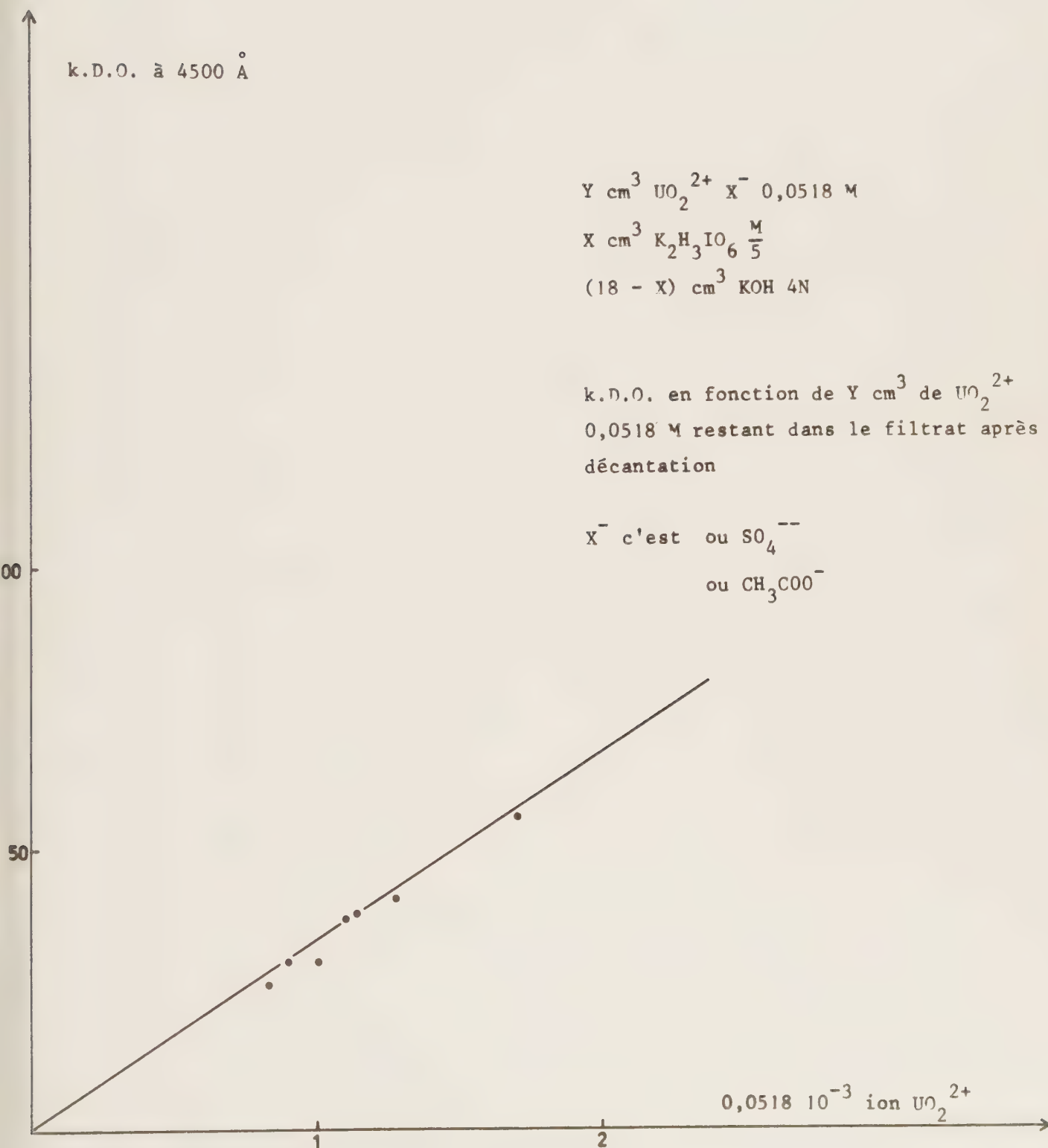
$Y \text{ cm}^3 \text{ UO}_2^{2+} \text{ X}^- 0,0518 \text{ M}$

$X \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{H}_3\text{IO}_6 \frac{\text{M}}{5}$

$(18 - X) \text{ cm}^3 \text{ KOH } 4\text{N}$

k.D.O. en fonction de $Y \text{ cm}^3$ de UO_2^{2+}
 0,0518 M restant dans le filtrat après
 décantation

X^- c'est ou SO_4^{--}
 ou CH_3COO^-



Courbe n° 4 : Variation de la densité optique du filtrat

k.m.o. à 4500 Å

Courbe n° 5 : Variation de la densité optique des mélanges
ion UO_2^{2+} ion I^{7+} à 4500 Å



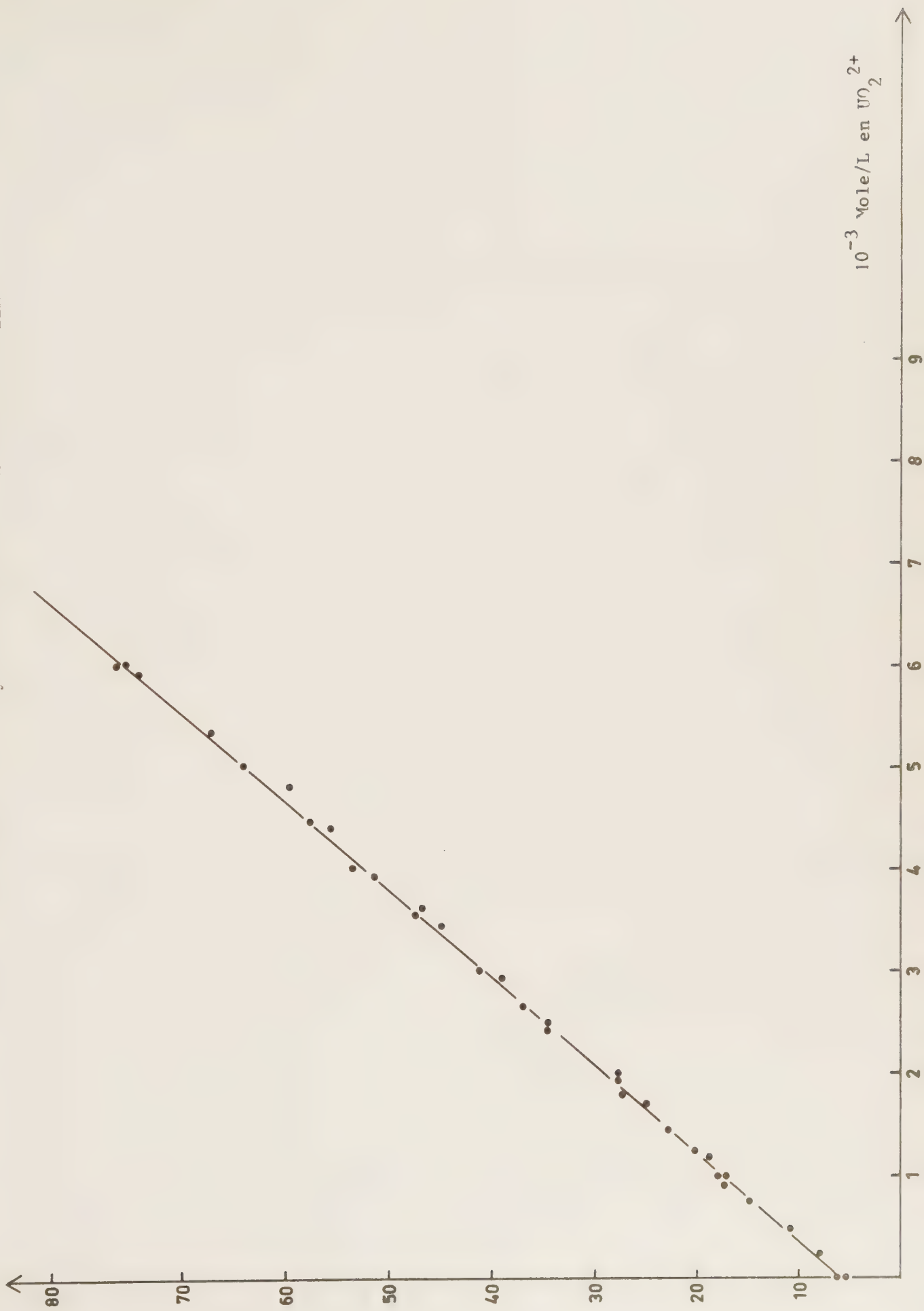
Mélange

2 $cm^3 UO_2^{2+}$ 0,0298 M, CH_3COO^-
 x $cm^3 K_2H_3IO_6$ $\frac{M}{5}$
 (18-x) $cm^3 KOH$ 4N

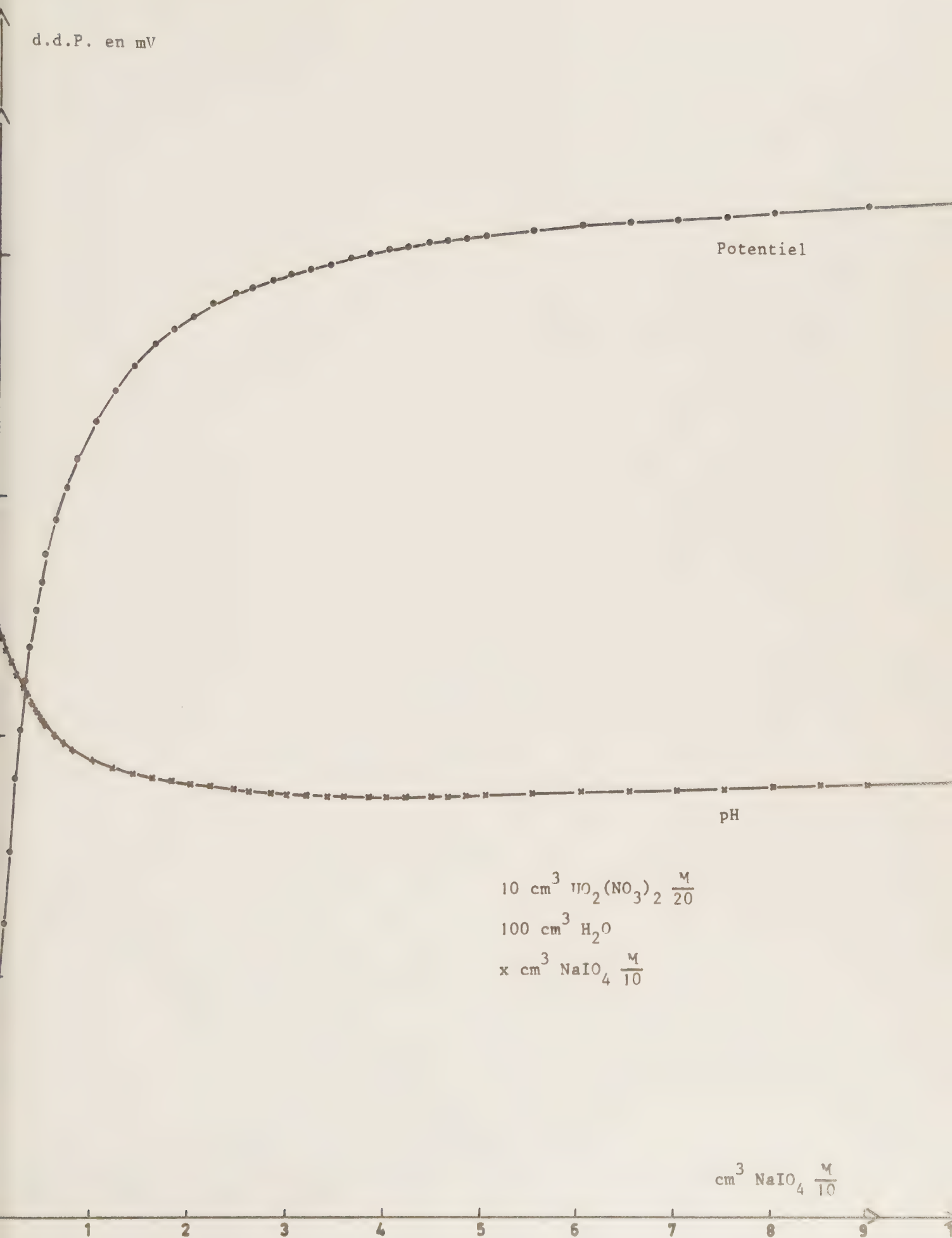
$cm^3 I^{7+} / 5$

k.D.O. à 4500 Å

Courbe n° 6 : Vérification de la loi de LAMBERT - BEER

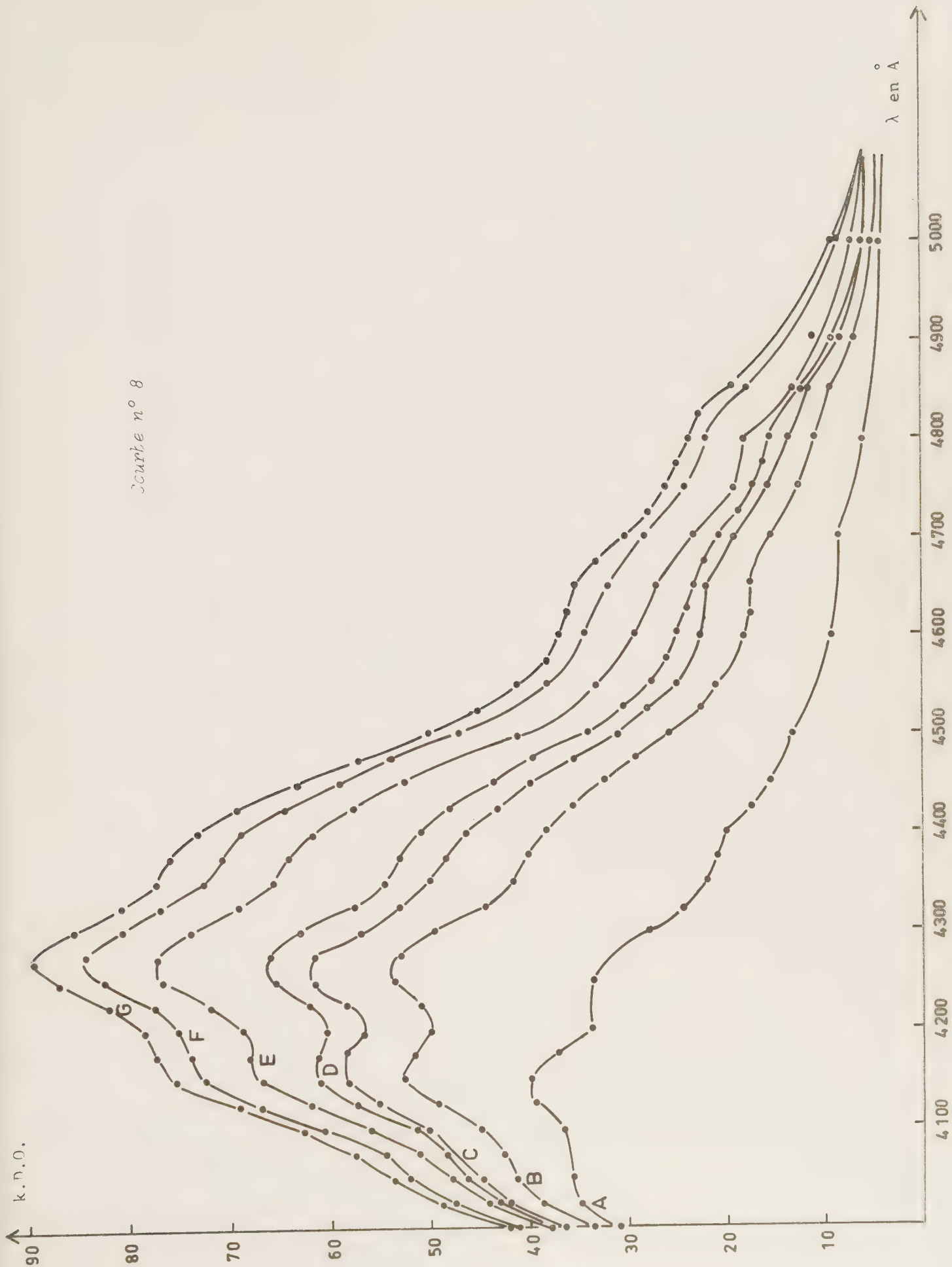


d.d.P. en mV

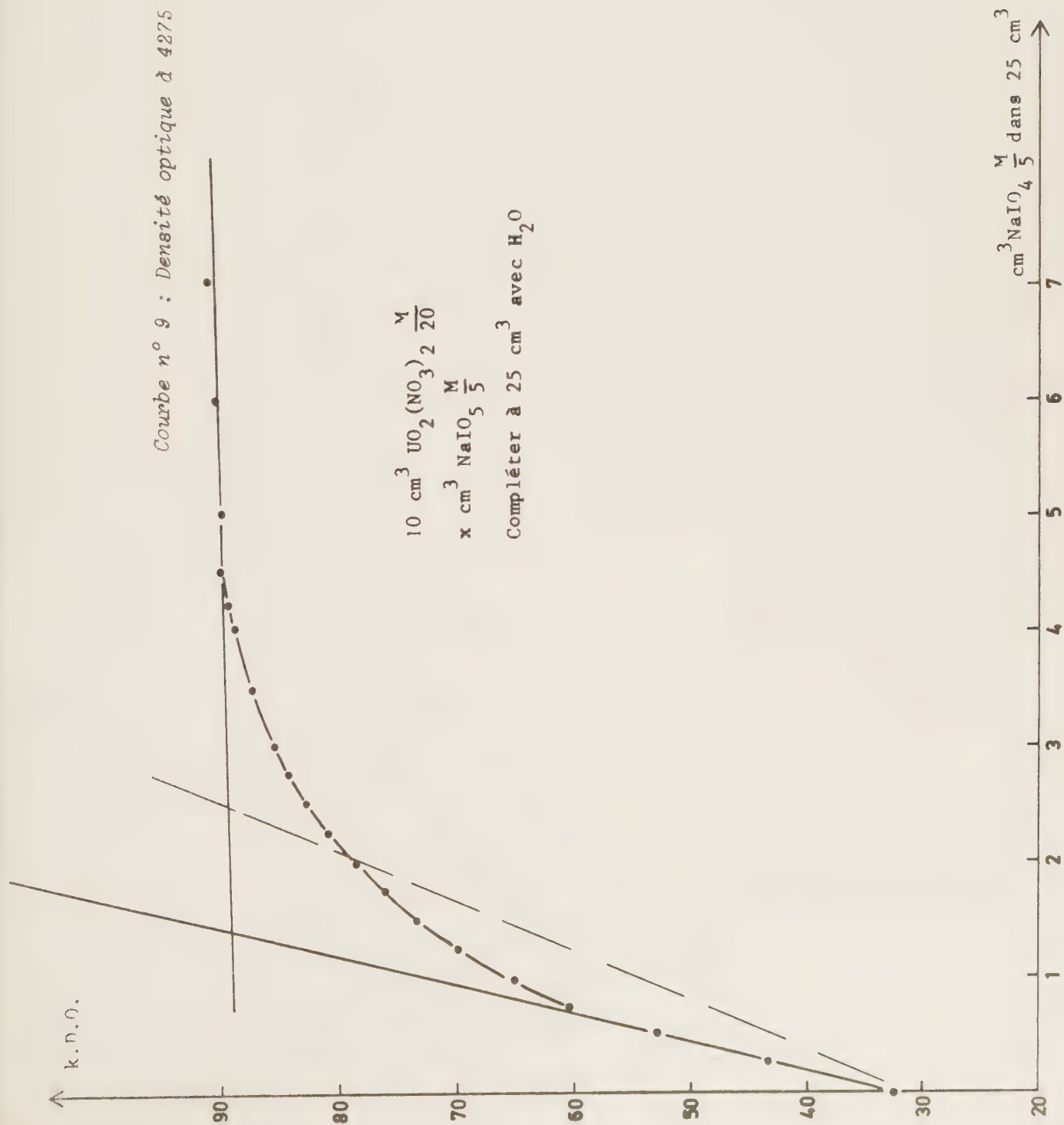


Courbes n° 7 : Courbes pHmétrique et potentiométrique

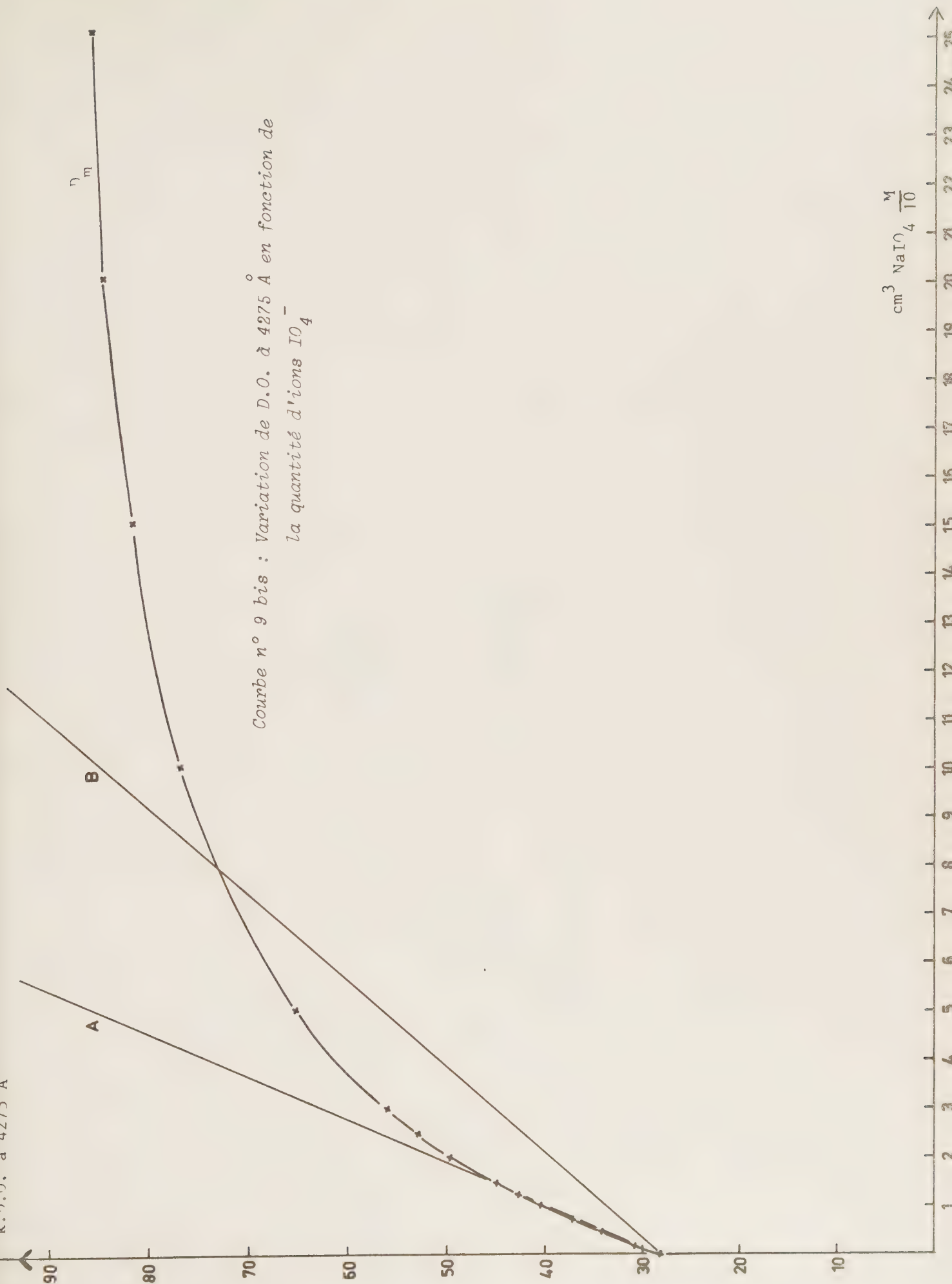
Curve n° 8



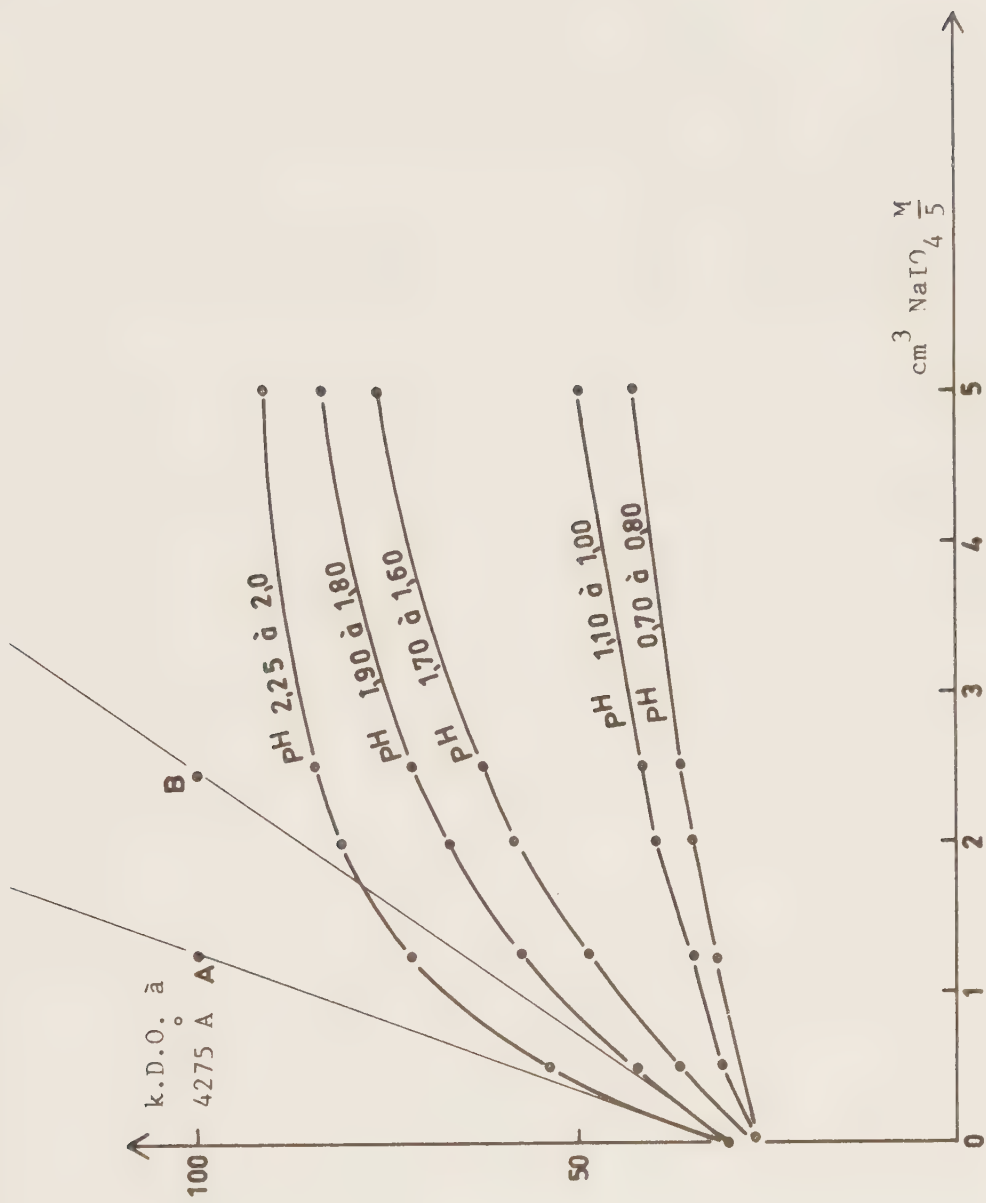
Courbe n° 9 : Densité optique à 4275 Å des mélanges



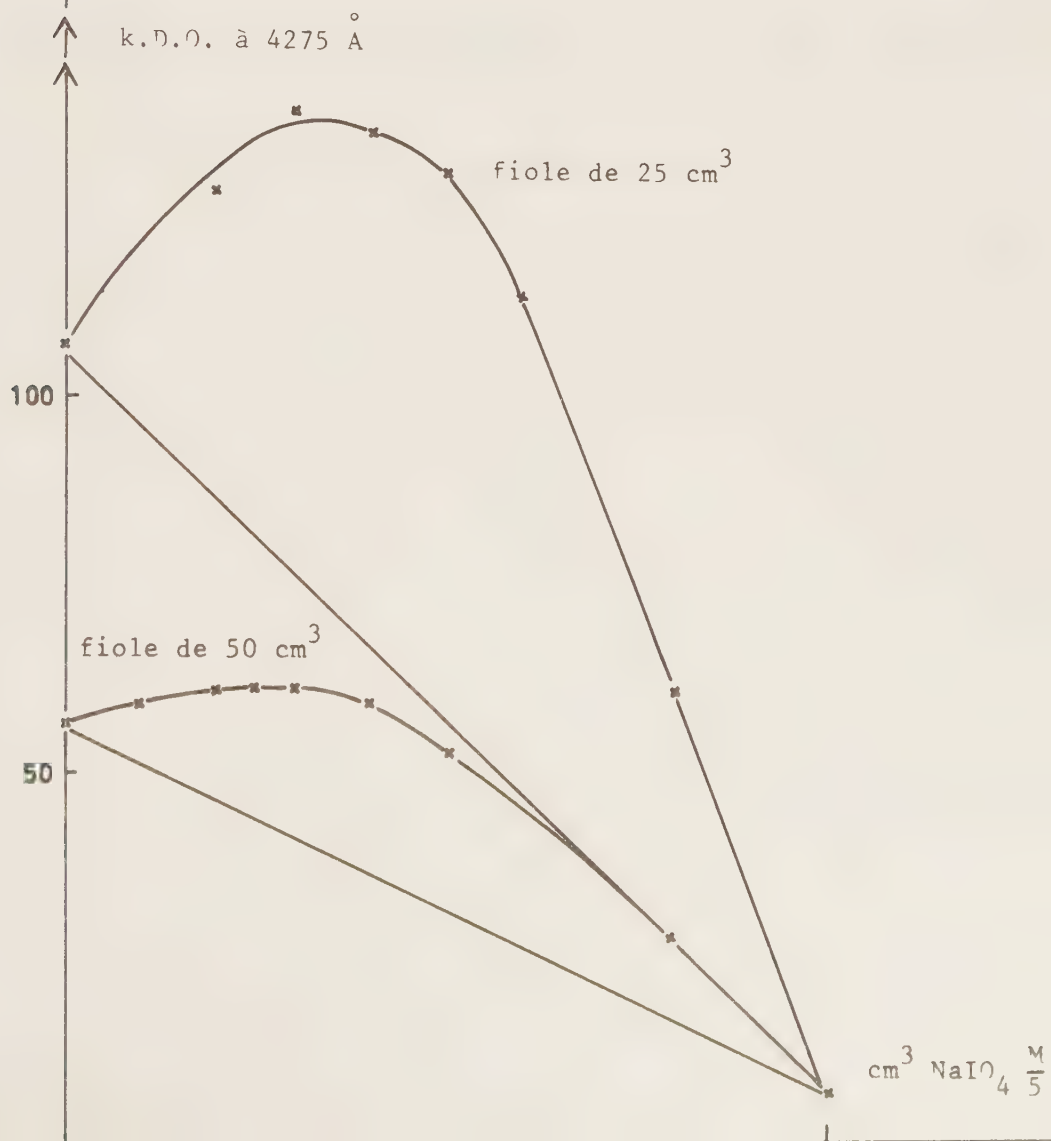
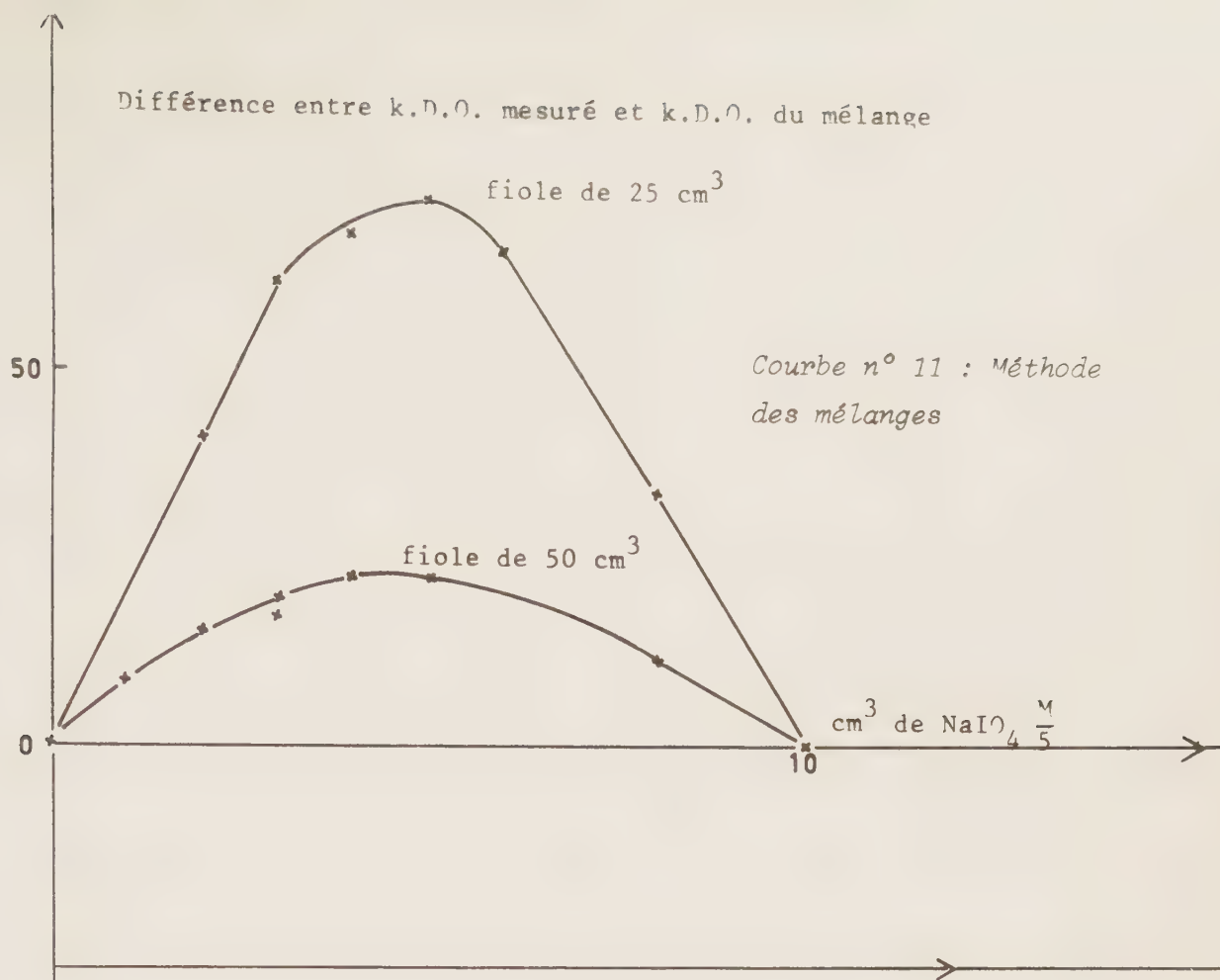
k.D.O. à 4275 Å



Courbe n° 9 bis : Variation de D.O. à 4275 Å en fonction de la quantité d'ions IO_4^-



Courbe n° 10 : Variation de D.O. à 4275 Å en fonction du pH



A

pH = 1,10

pH = 1,45

pH = 1,50

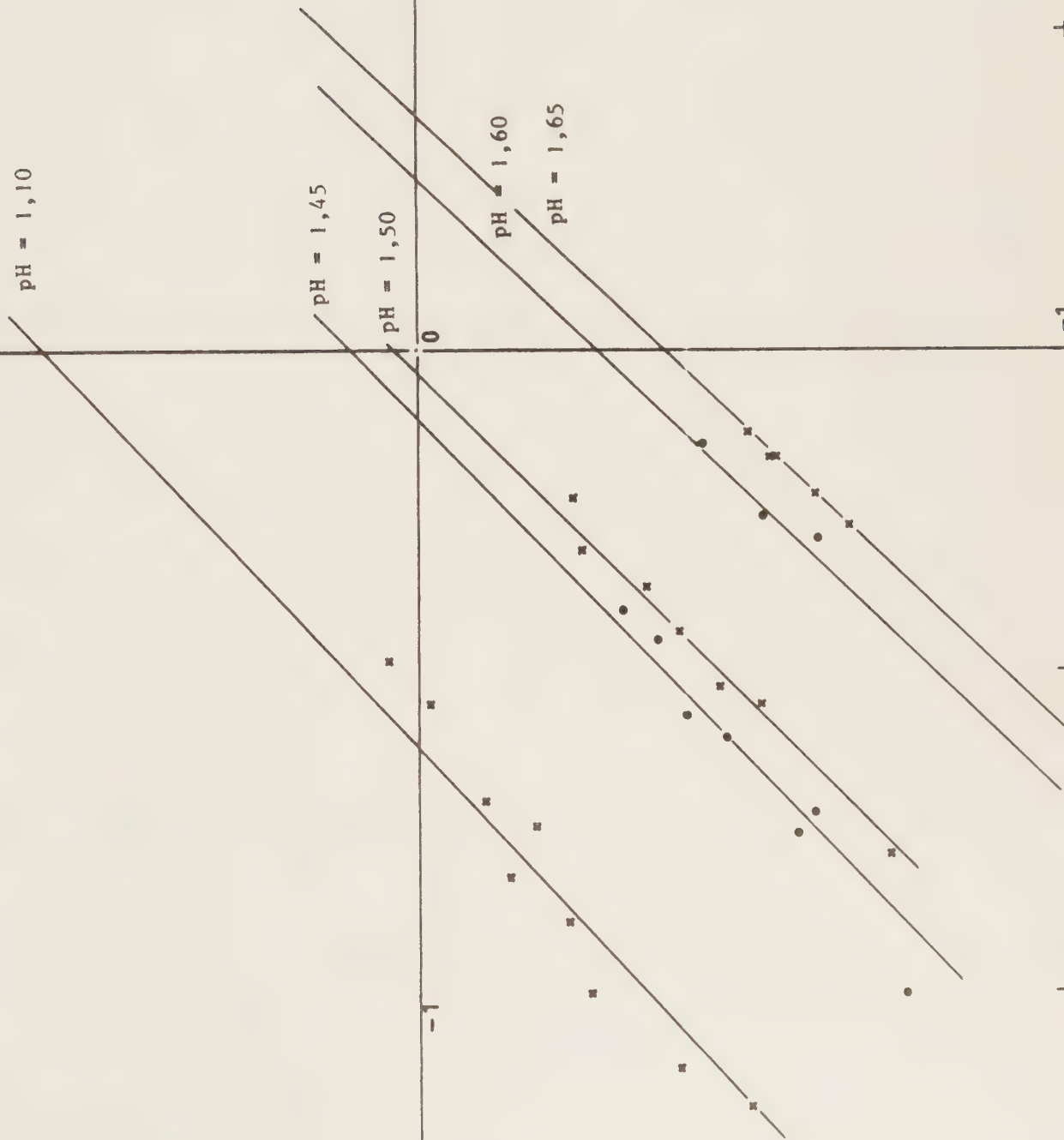
pH = 1,60

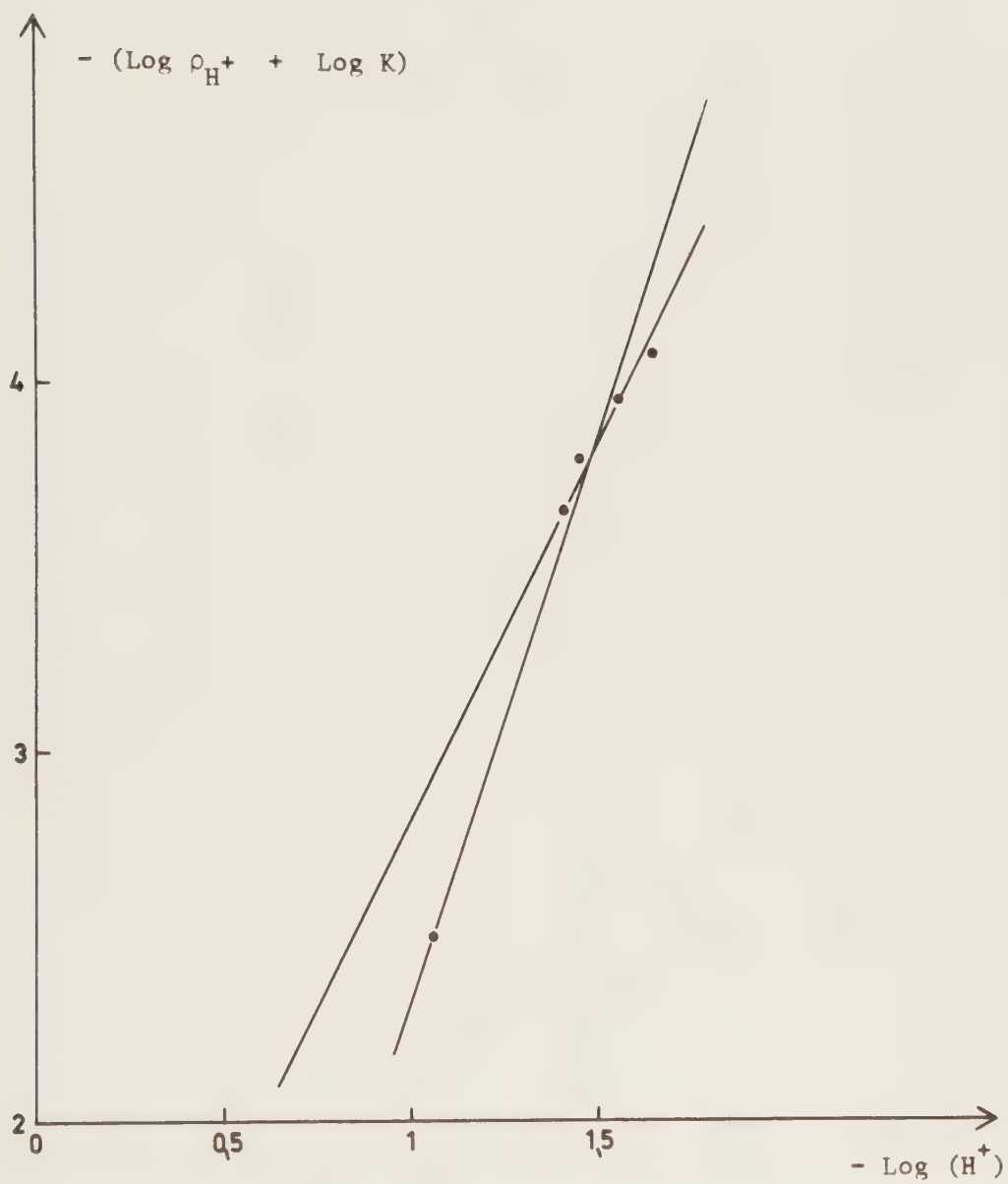
pH = 1,65

Log α

0

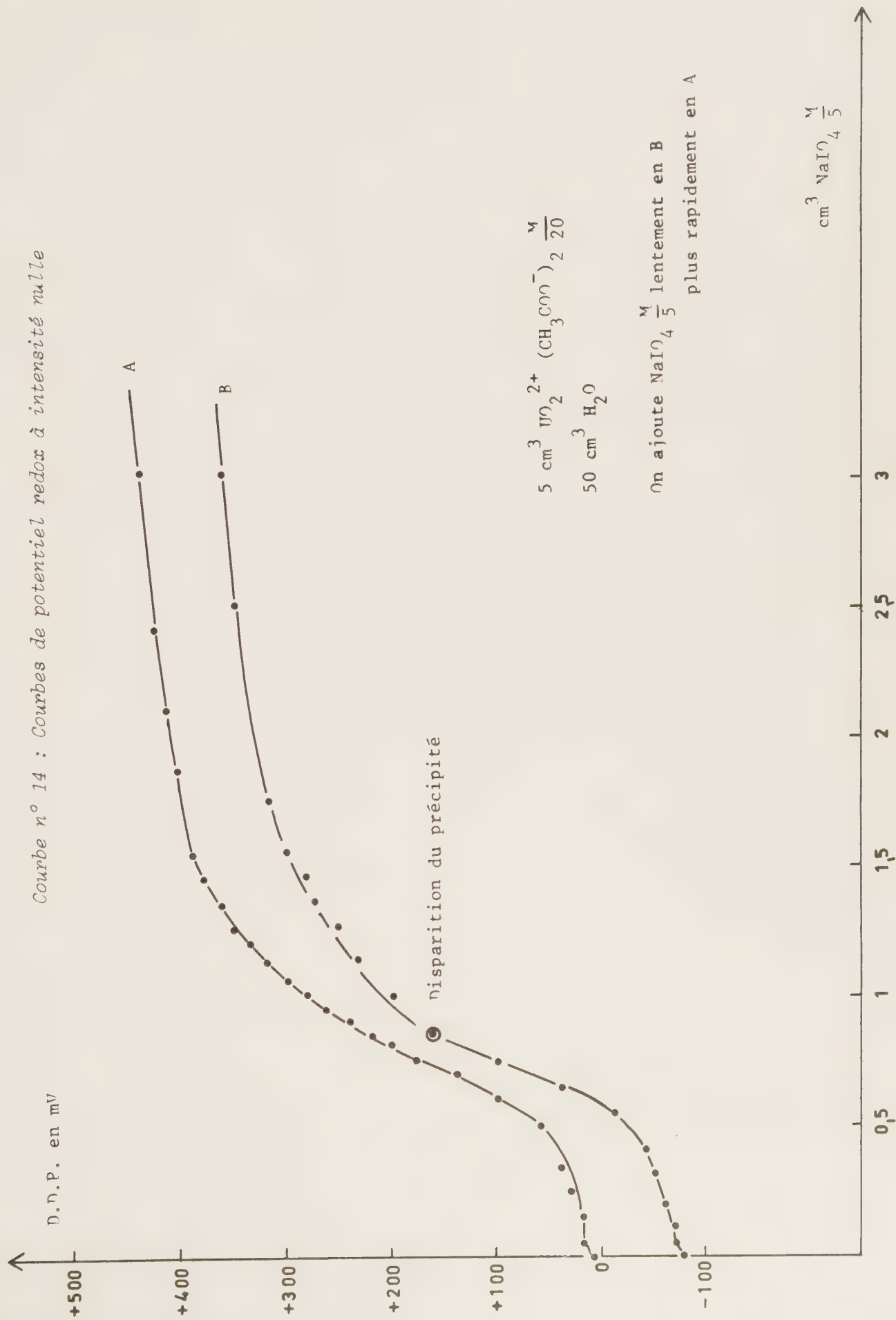
-1



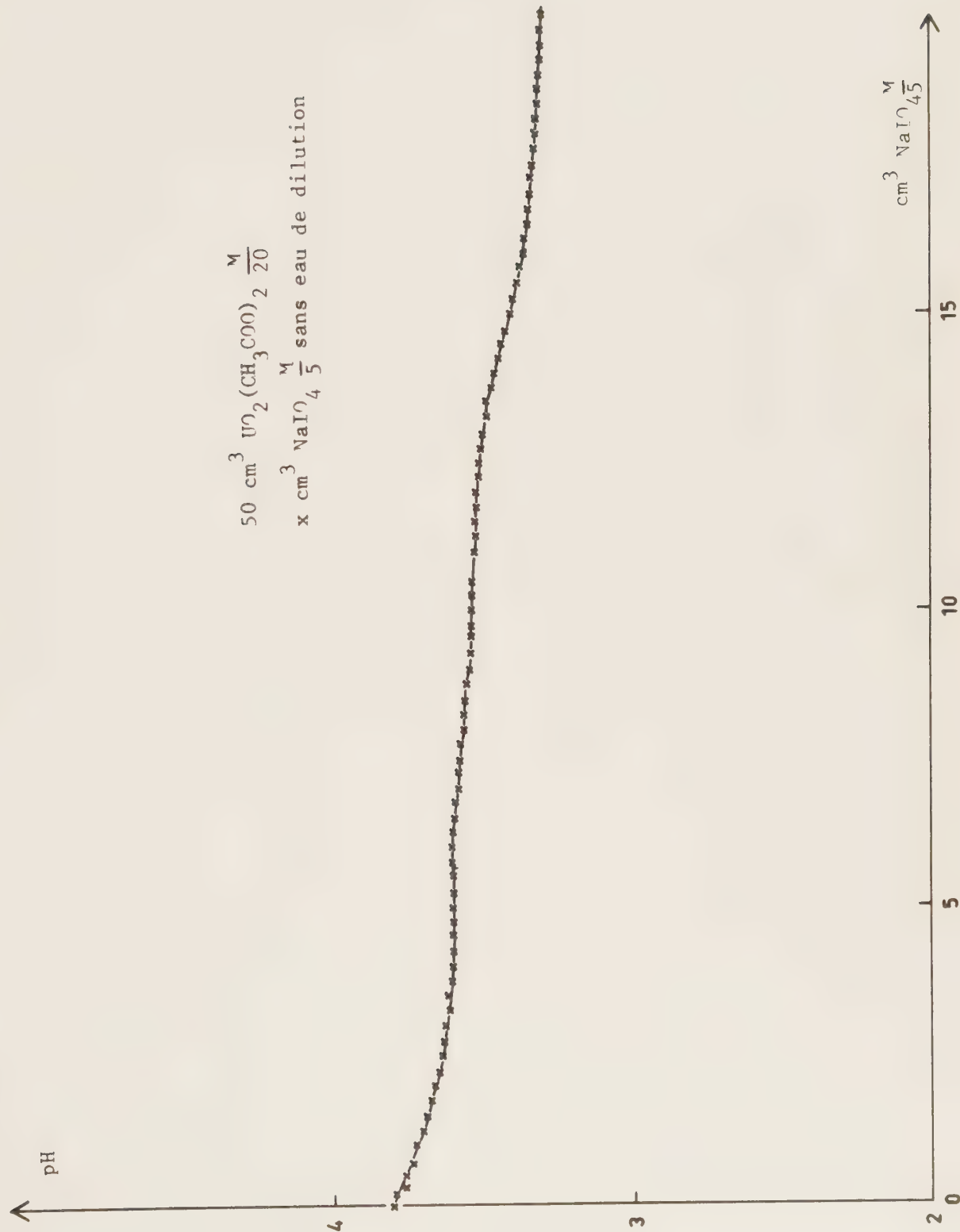


Courbe n° 13

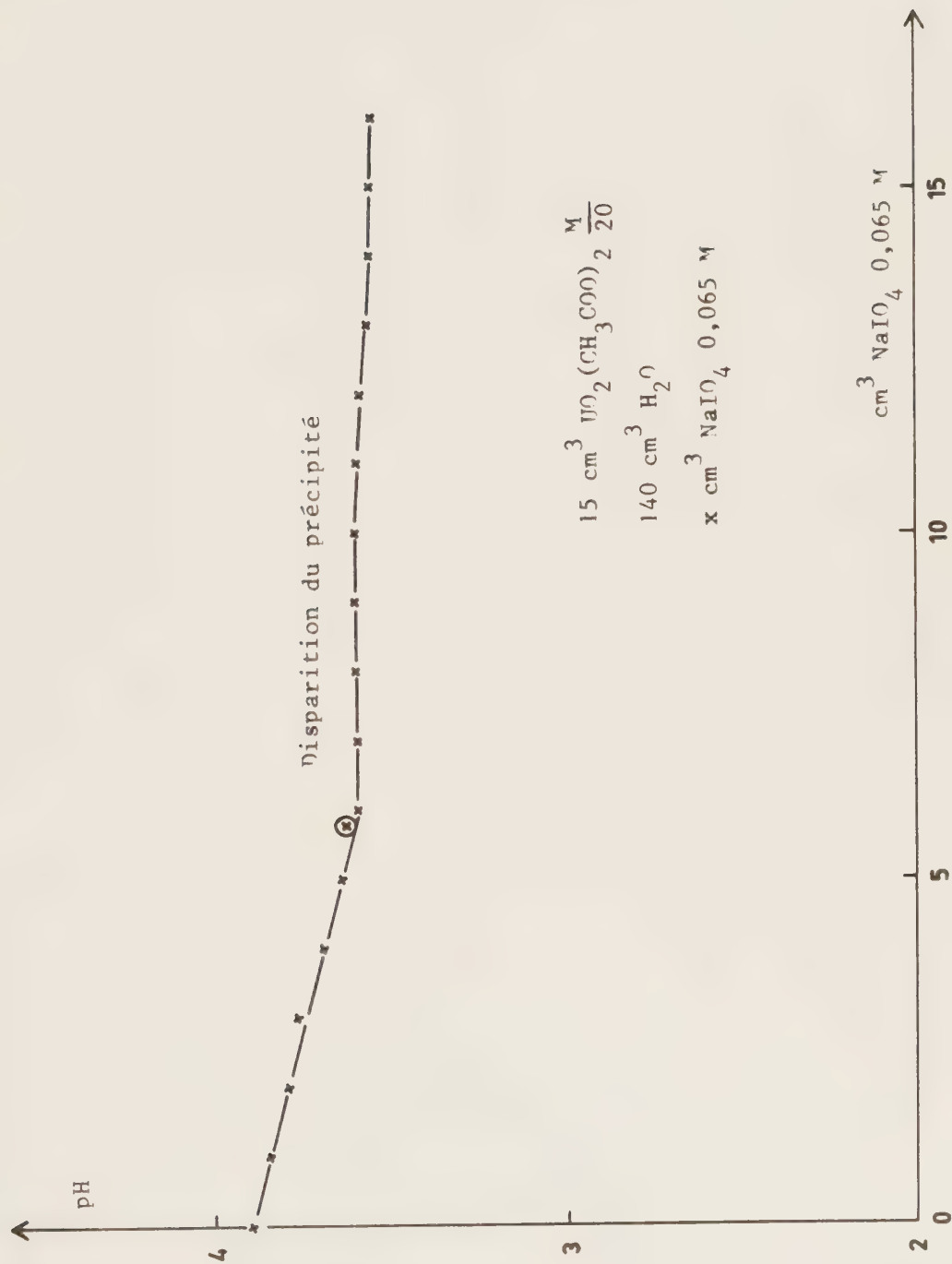
Courbe n° 14 : Courbes de potentiel redox à intensité nulle



Courbe n° 15 : Courbe pHmétrique



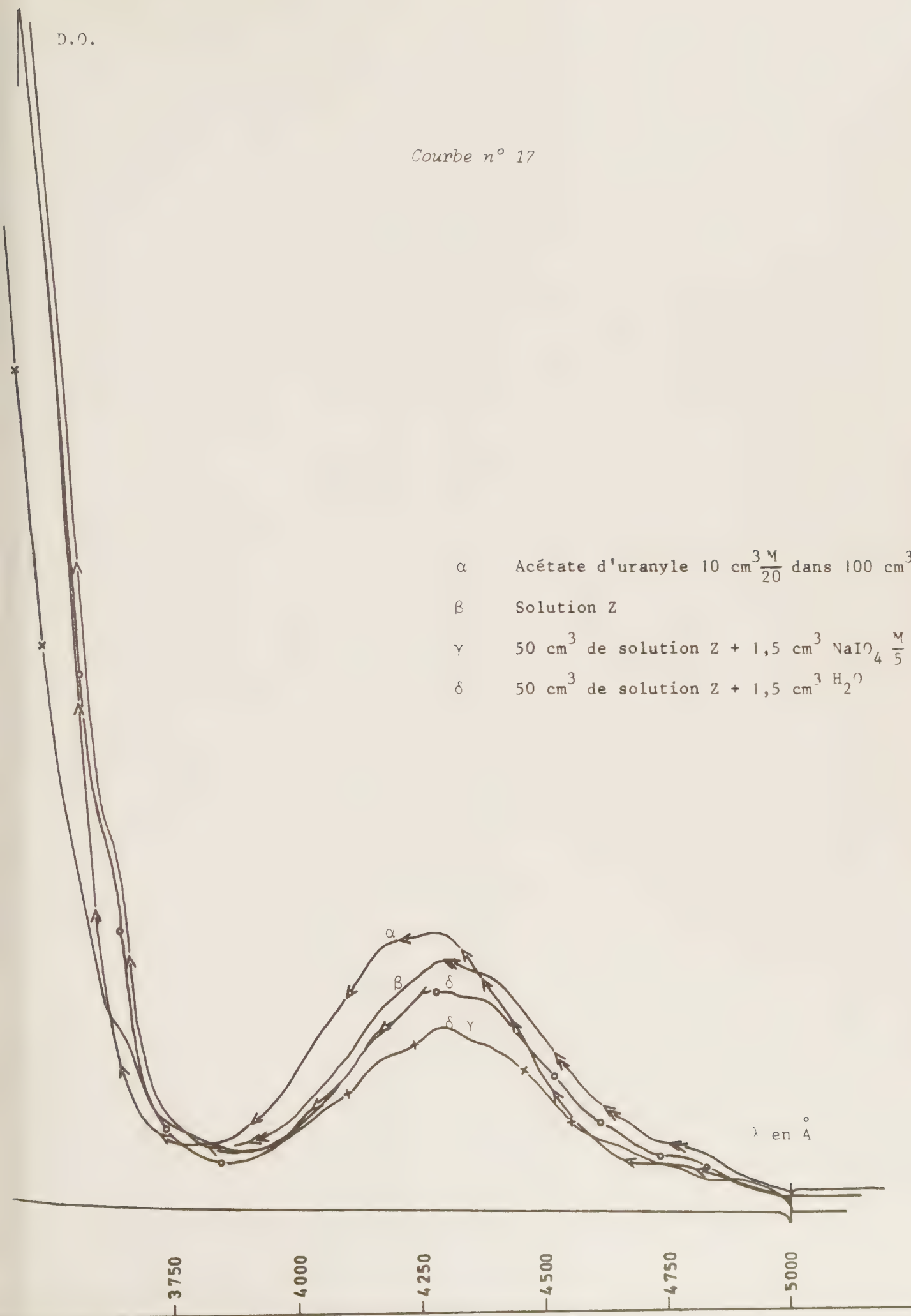
Courbe n° 16 : Courbe pHmétrique



D.O.

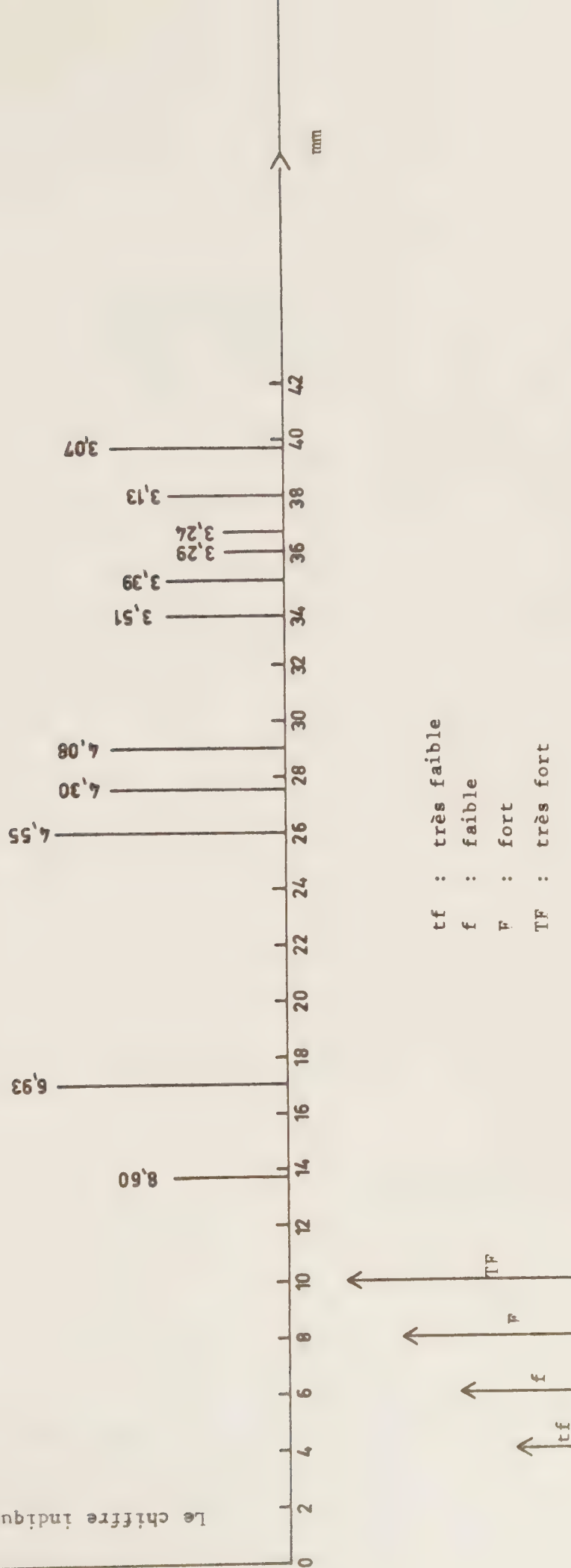
Courbe n° 17

- α Acétate d'uranyle $10 \text{ cm}^3 \frac{3M}{20}$ dans 100 cm^3
 β Solution Z
 γ 50 cm^3 de solution Z + $1,5 \text{ cm}^3 \text{ NaIO}_4 \frac{M}{5}$
 δ 50 cm^3 de solution Z + $1,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$

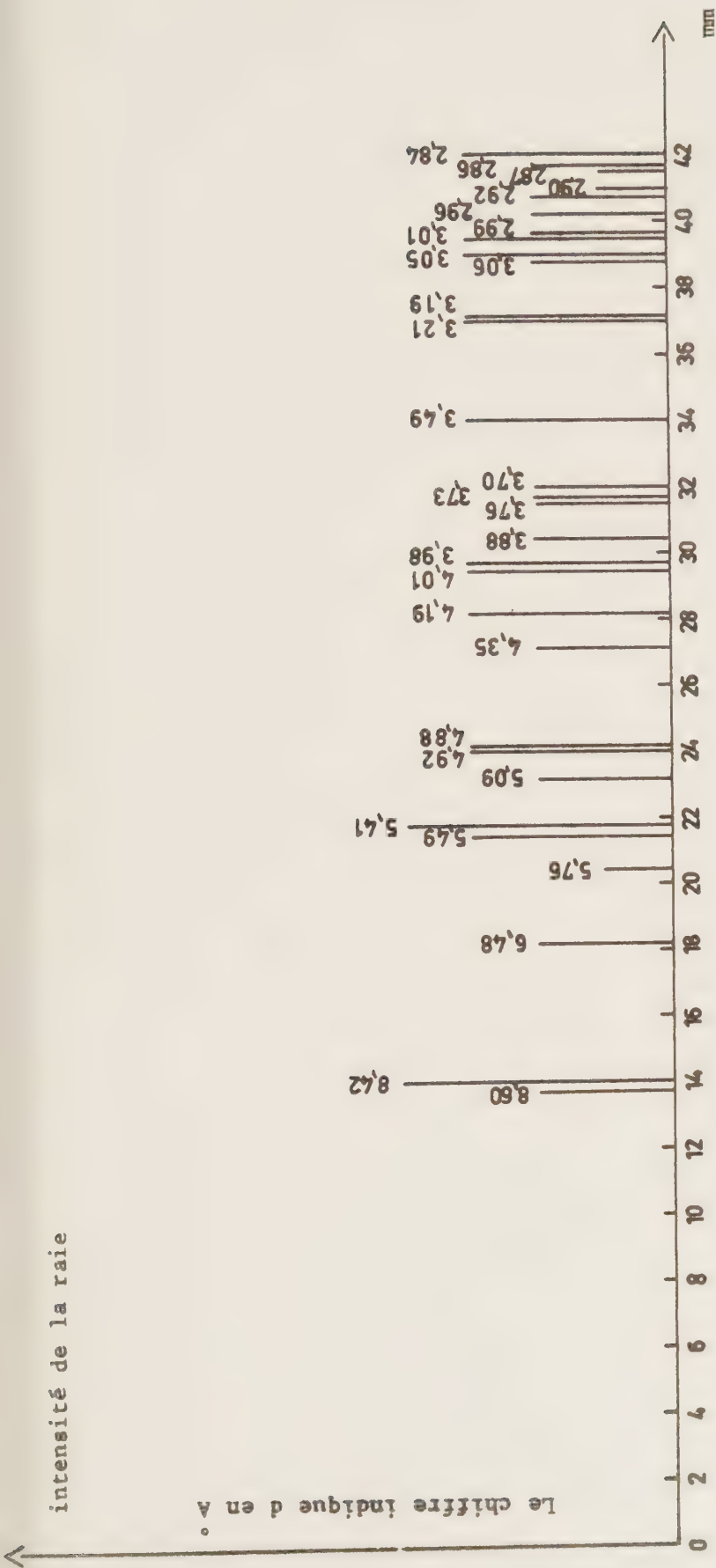


intensité de la raie

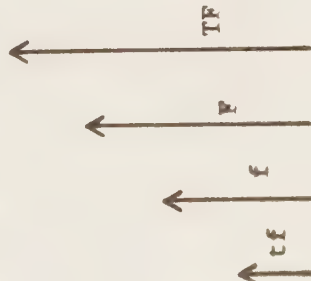
Le chiffre indique d en A



Courbe n° 18 : Représentation du cliché SEEMANN BOOILING DU DIURANYLE PERIODATE : PRODUITS Z, e, E



tf : très faible
 f : faible
 F : fort
 TF : très fort



Courbe n° 19 : Représentation du cliché SEEMANN BOOLING du monouranyle periodate : Produits X et F

$\eta, \eta, P.$ en mV

700

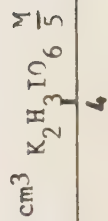
600

500

400

300

Courbe n° 20 : Courbe de potentiel redox à intensité nulle



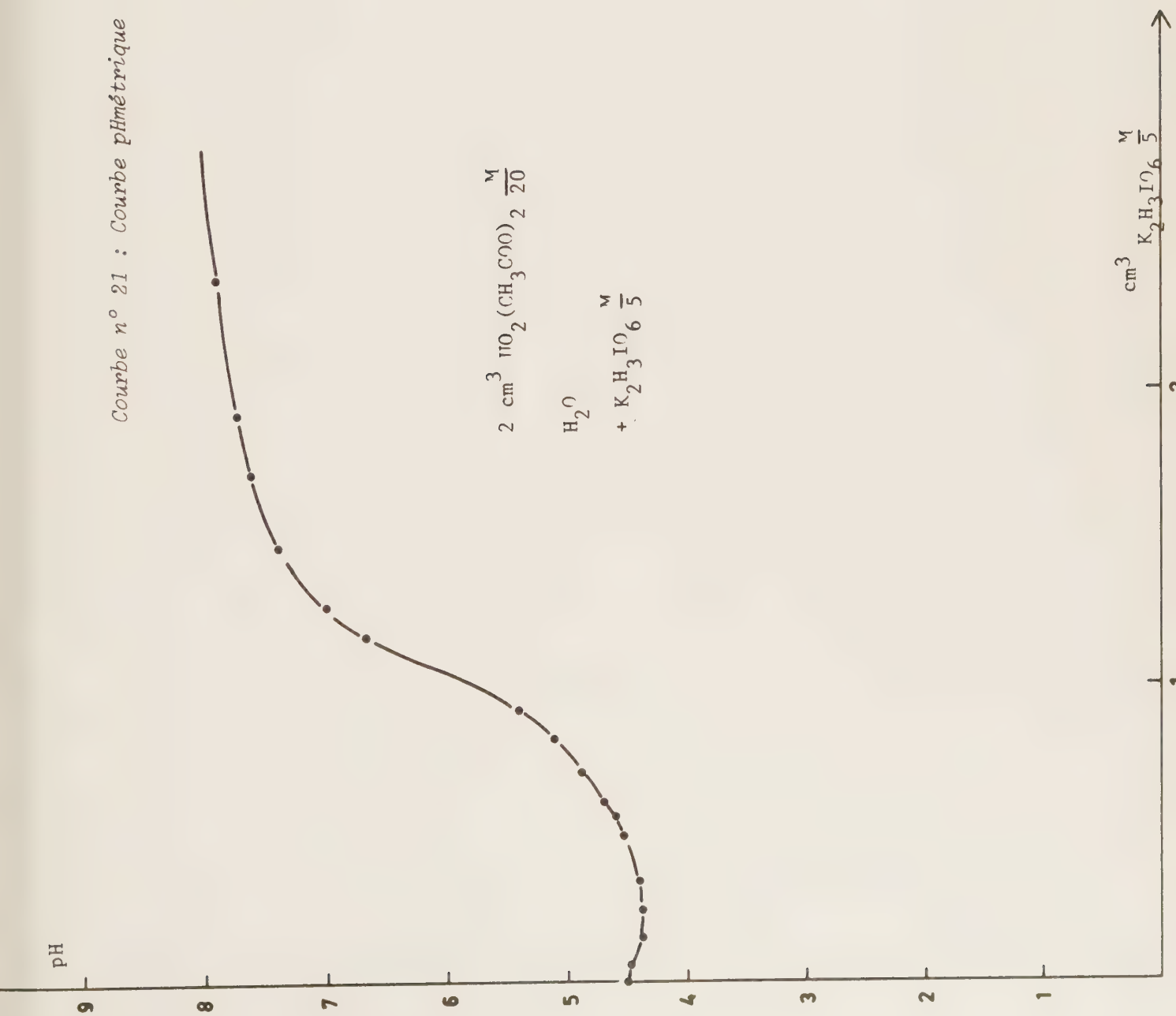
3

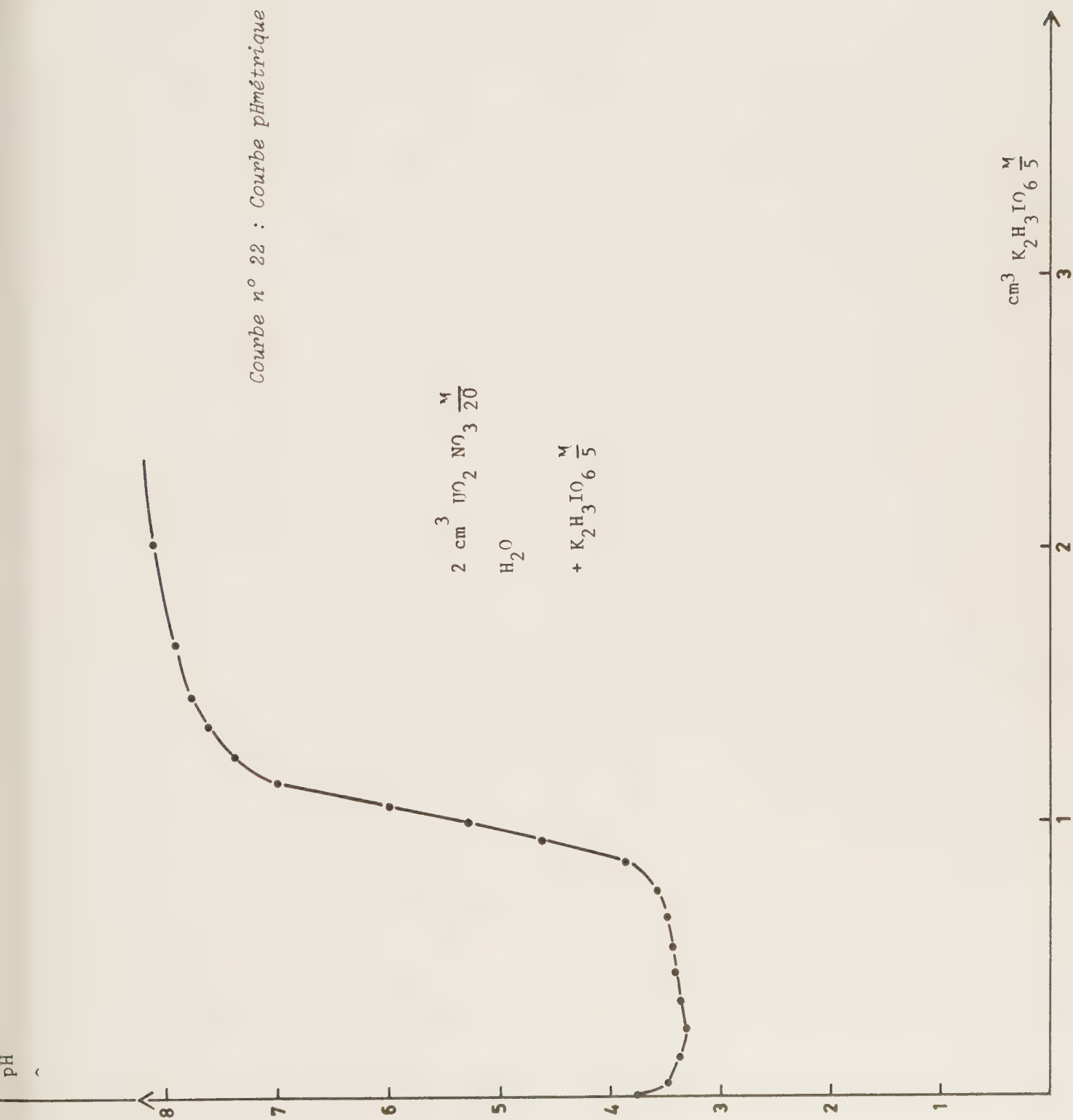
2

1

4

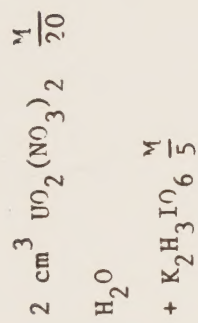
Courbe n° 21 : Courbe pHmétrique





0.0.P. en mV

Courbe n° 23 : Courbe de potentiel redox à intensité nulle



$\text{cm}^3 \text{ K}_2\text{H}_3\text{IO}_6 \frac{\text{M}}{5}$



